HERFORTH – KOCH

Radiophysikalisches und radiochemisches Grundpraktikum



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

HERFORTH - KOCH

Radiophysikalisches und radiochemisches Grundpraktikum



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

L. HERFORTH — H. KOCH

Radiophysikalisches und radiochemisches Grundpraktikum

HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK

Herausgegeben von Franz X. Eder und Robert Rompe

BAND 31

Radiophysikalisches und radiochemisches Grundpraktikum

von

Prof. Dr.-Ing. habil. Lieselott Herforth und

Dr. rer. nat. Hartwig Koch



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

BERLIN 1959

Verantwortlicher Verlagsredakteur: Ch. Kühn

Printed in Germany · Lizenz-Nr. 206 · 435/40/59
Gesamtherstellung: VEB Leipziger Druckhaus, Leipzig III/18/203

Vorwort

Als wir 1956 am Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig, ein Isotopenpraktikum einrichteten, konnten wir unseren Teilnehmern zunächst nur mit mündlichen Erklärungen der Aufgaben und Vorlage von vorläufig geschriebenen Versuchsanleitungen dienen. Sehr bald ergab sich der Wunsch bei den Teilnehmern, in den Besitz eines gedruckten Manuskriptes zu gelangen, in dem alle im Praktikum vorliegenden Versuche beschrieben sind. Der VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften erklärte sich freundlicherweise bereit, uns 1957 in kürzester Zeit ein 209 Seiten (DIN-A-5-Format) starkes Anleitungsbändchen zum internen Gebrauch für die Isotopenkurse im Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig, als Manuskript zu drucken. Diese Arbeitsanleitungen entstanden unter Mitarbeit aller 1956/57 im Praktikum tätigen Assistenten. Inzwischen ist die Anzahl der durchführbaren radiophysikalischen und radiochemischen Aufgaben weiter angestiegen, so daß für eine größere Anzahl von Aufgaben wiederum keine gedruckten Anleitungen zur Verfügung stehen. Außerdem ist die Zahl der an unserem Anleitungsbändchen Interessierten, die nicht an einem Isotopenkurs in Leipzig teilnehmen können, beträchtlich, so daß wir immer wieder gefragt werden, warum diese Anleitungen nicht im Buchhandel zu erwerben sind.

Wir entschlossen uns daher, eine gründliche Überarbeitung und Erweiterung der Arbeitsanleitungen vorzunehmen, um ein Praktikumsbuch in der hier vorliegenden Form herauszugeben. Zu überlegen war, ob die Ergebnisse der einzelnen Aufgaben mit abgedruckt werden sollten oder nicht. Für den Teilnehmer verliert zweifellos die Durchführung eines Praktikums den Reiz, wenn ihm die Ergebnisse vor Inangriffnahme der Aufgaben bereits mitgeteilt werden. Für diejenigen, die sich für die radiophysikalische Meßtechnik und die radiochemischen Arbeitsmethoden interessieren, aber aus zeitlichen Gründen nicht in der Lage sind, an einem Isotopenkursus teilzunehmen, ist es jedoch eindrucksvoller, wenn ihnen die Ergebnisse nicht vorenthalten werden.

Wir glauben beiden Interessenten am ehesten gerecht zu werden, wenn wir einerseits auf einen Abdruck eines ausführlichen Arbeitsprotokolles verzichten, andererseits jedoch das Endergebnis, sei es in graphischer Darstellung oder in Tabellenform, mitteilen. Außerdem soll es dem Praktikumsteilnehmer selbst überlassen bleiben, Fehlerrechnungen bzw. Abschätzungen vorzunehmen, so wie wir dieses ausführlich in einer der ersten Aufgaben vorführen.

Schließlich bleibt noch zu sagen, daß das Praktikumsbuch in der hier vorliegenden Form keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Wir veröffentlichen nur die Aufgaben, die zum Zeitpunkt der Fertigstellung unseres Manuskriptes im Leipziger Isotopenpraktikum durchführbar sind.

Die in unserem Praktikum aufgebauten elektronischen Aufgaben haben wir von den in diesem Buch veröffentlichten Aufgaben ausgeschlossen, weil hier nur radiophysikalische und radiochemische Praktikumsaufgaben behandelt werden. Es ist vorgesehen, die zu unserem Praktikum gehörenden elektronischen Aufgaben zum gegebenen Zeitpunkt an anderer Stelle zu publizieren.

Wir hoffen zunächst, mit dem Praktikumsbuch in der zur Zeit vorliegenden Form einem größeren Kreis von Interessenten sowie Teilnehmern an Isotopenkursen und in gewissem Maße auch den Praktikumsassistenten dienlich zu sein.

Unser Dank gilt nochmals allen Mitarbeitern unseres Institutes, die an der Einrichtung des Isotopenpraktikums und an der Schaffung der Voraussetzungen zum Erscheinen dieses Praktikumsbuches geholfen haben.

Besonderen Dank verdient der Verlag für sein großes Interesse, das er am Erscheinen dieses Buches gezeigt hat, und für sein Verständnis für unsere besonderen Wünsche sowie für die ausgezeichnete Ausstattung des Buches.

Oktober 1958

Lieselott Herforth und Hartwig Koch

Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig,
der Dt. Akad. Wiss., Forschungsgemeinschaft

Inhaltsverzeichnis

EINLEITUNG

DER UMGANG MIT RADIONUKLIDEN

Die radioaktiven Stoffe senden Strahlen aus, die bei sehr langer oder sehr intensiver Einwirkung auf den menschlichen Organismus gesundheitliche Schäden verursachen können. Diese Strahlenbelastung kann zu starken Funktionsstörungen und, bei sehr großen Dosen, zum Tode führen. Man muß daher beim Umgang mit strahlenden Stoffen dem Strahlenschutz besondere Aufmerksamkeit schenken. Nach den zur Zeit geltenden Vorschriften darf die von einem Menschen je Woche empfangene Dosis 0,3 r (Röntgen) für den Gesamtorganismus und 1,5 r für Hände und Unterarme nicht übersteigen. (Über Toleranzdosis, Dosisleistung usw. vgl. Kapitel IV.)

Man sollte aber bemüht sein, die Strahleneinwirkung so gering wie möglich zu halten. Die schädigende Einwirkung der radioaktiven Stoffe auf den Organismus kann im Prinzip auf zwei Wegen erfolgen:

1. durch Einwirken der von Radionukliden emittierten Strahlung von außen auf den Körper,
2. infolge Aufnahme radioaktiver Stoffe in den Körper durch Atmungswege, Verdauungskanal und Haut.

Schutz gegen Strahlung von außen

Da die Strahlenintensität proportional dem Quadrat des Abstandes von der Quelle abnimmt, bildet ein genügend großer Abstand von der Strahlenquelle den besten Schutz.

Alle Arbeiten sind so einzurichten, daß die Zeit der Strahlenexposition auf ein Minimum beschränkt bleibt.

Durch Verwendung von Strahlenschutzschichten (Blei usw.) kann die Strahlung auf ein gewünschtes Maß geschwächt werden, wobei allerdings auf Streustrahlung und Bremsstrahlung Rücksicht zu nehmen ist (vgl. 13. Gruppe).

Gegen α-Strahlung von außen wird allgemein kein besonderer Strahlenschutz benötigt, da die Reichweite selbst energiereicher Strahlung in Luft nur wenige Zentimeter beträgt (vgl. 9. Gruppe). α-Teilchen dringen nur in die obersten Hautschichten (50 μ Reichweite in Gewebe) ein.

Die Reichweite der β-Strahlung kann in Luft bis zu Metern betragen. Im Gewebe werden β-Teilchen von Schichtdicken bis knapp 1 cm vollständig absorbiert (vgl. 4. Gruppe). Sie bilden also, da sie ihre gesamte Energie

abgeben, für äußere Gewebeschichten (Haut usw.) eine akute Gefahr, lassen sich allerdings durch verhältnismäßig dünne Strahlenschutzschichten abschirmen. Wegen der Bremsstrahlung sollen als Schutzschirm nur solche Materialien verwendet werden, die Elemente geringer Ordnungszahl enthalten (Plexiglas usw.). 1 mc Phosphor-32 zeigt z. B. im Abstand von 10 cm eine Dosisleistung von $\approx 0{,}8$ r/h, also nahezu das Fünfzehnfache der Toleranzdosis.

Besondere Beachtung muß der durchdringenden γ-Strahlung gewidmet werden. Zu ihrer Abschirmung sind relativ dicke Schutzschichten erforderlich. (Näheres siehe 13. Gruppe.)

Die Inkorporationsgefahr

Die größte und unübersichtlichste Gefahr beim Umgang mit Radionukliden bilden die vielfach unbewußt und versehentlich in den Körper aufgenommenen strahlenden Substanzen. Der Grad der Gefährlichkeit solcher inkorporierter Radionuklide hängt von einer Reihe Faktoren, wie Strahlenart, Strahlenenergie, Halbwertzeit, dem Eingangsweg, der Ausscheidegeschwindigkeit, der Anreicherung und Verweilzeit in bestimmten Organen ab. So reichern sich z. B. Radium und Strontium hauptsächlich in den Knochen bzw. im Knochenmark an, so daß die Strahlenwirkung dort besonders stark ist. Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren hat man versucht, die Toleranzkonzentrationen im Körper für eine Reihe von radioaktiven Atomarten festzulegen. Infolge der ungenügenden Kenntnis von biologischen Faktoren beim Menschen sind solche Angaben bei vielen Nukliden nur als Richtmaße aufzufassen, da ihnen ein Unsicherheitsfaktor anhaftet. In der Tabelle E-1 sind die von der Internationalen Strahlenschutzkommission empfohlenen Werte für die maximal zulässigen Mengen einiger Radioelemente, die im Körper abgelagert sein dürfen — ohne daß gesundheitliche Schäden zu erwarten sind —, zusammengestellt.

Tabelle E-1: Maximal zulässige Mengen einiger Radioelemente

Element	Maximal zulässige Menge (μc)	Zulässige tägliche Ablagerung (μc)
	im Körper	im Körper
^{3}H	$1 \cdot 10^{4}$	$1 \cdot 10^{3}$
^{14}C (als CO_2)	—	—
^{24}Na	15	20
^{32}P	10	0,5
^{60}Co	1	0,05
^{89}Sr	2	—
$^{90}Sr + {}^{90}Y$	1	$2 \cdot 10^{-4}$
^{131}J	0,3	—
	in der Schilddrüse	in der Schilddrüse
^{210}Po	0,005	—
^{226}Ra	0,1	$1 \cdot 10^{-5}$
^{239}Pu	0,04	$4 \cdot 10^{-6}$

Die wichtigsten radioaktiven Isotope hat man entsprechend ihrer Gefährlichkeit für den menschlichen Organismus in Gefahrenklassen eingeteilt.

Als sehr gefährlich gelten (Gruppe A):

^{45}Ca, ^{55}Fe, ^{90}Sr, ^{91}Y, ^{95}Zr, ^{144}Ce, ^{147}Pm, ^{210}Bi, Ra, Po.

Zu den Nukliden mittleren Gefährlichkeitsgrades (Gruppe B) zählen:

^{3}H, ^{14}C, ^{22}Na, ^{32}P, ^{35}S, ^{36}Cl, ^{54}Mn, ^{59}Fe, ^{60}Co, ^{89}Sr, ^{95}Nb, ^{103}Ru, ^{106}Ru, ^{127}Te, ^{131}J, ^{129}Te, ^{137}Cs, ^{140}Ba, ^{140}La, ^{141}Ce, ^{142}Pr, ^{147}Nd, ^{198}Au, ^{199}Au, ^{203}Hg, ^{204}Tl, ^{205}Hg.

Isotope, die auf Grund sehr kurzer effektiver Halbwertzeiten weniger gefährlich sind (Gruppe C):

^{24}Na, ^{42}K, ^{64}Cu, ^{52}Mn, ^{76}As, ^{77}As, ^{85}Kr, ^{197}Hg.

Aus dieser Einteilung wird gefolgert, daß bei Arbeiten mit offenen Präparaten oberhalb von 50 μc der Gruppe A, 500 μc der Gruppe B und 5 mc der Gruppe C hinsichtlich der inneren Strahlenwirkung mittlere bzw. große Vorsicht erforderlich ist, d.h., in solchen Fällen sind besondere Vorsichtsmaßnahmen notwendig, wobei selbstverständlich auch bei wesentlich geringeren Aktivitäten entsprechende Vorkehrungen zu treffen sind.

Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Radionukliden

Während sich die von außen auf den Körper einfallende Strahlung durch Meßgeräte leicht erfassen läßt, können inkorporierte Radioelemente meist nur sehr schwierig lokalisiert bzw. nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde sind die Arbeitsbedingungen so zu wählen, daß Inkorporation aktiver Substanzen ausgeschlossen ist.

Im folgenden sind einige der wichtigsten Verhaltungsmaßregeln für den Umgang mit radioaktiven Substanzen zusammengestellt. Bei Arbeiten mit strahlenden Substanzen ist eine sehr strenge Arbeitsdisziplin notwendig. Alle Arbeitsgänge sind hinsichtlich der Vermeidung von Strahlenschäden, radioaktiver Verseuchung und Inkorporation gut vorzubereiten.

a) *Geschlossene Präparate:* Geschlossene Präparate sind solche, bei denen die radioaktive Substanz ständig von einer allseitig dichten, festen, inaktiven Hülle umschlossen ist, die im normalen Betrieb ein Ablösen radioaktiver Substanz verhindert.

1. Geschlossene Präparate sind grundsätzlich nur mit Pinzetten, Zangen oder anderen Greifwerkzeugen zu handhaben, die einen entsprechenden Abstand zwischen Hand und Präparat gewährleisten.
2. Der Abstand des Bearbeiters vom Präparat ist möglichst groß und die Zeit der Exposition gering zu halten.
3. Notwendige Schutzschichten sind vorher abzuschätzen und aufzubauen.

4. Alle Manipulationen mit den Präparaten sind so zu führen, daß auch im äußersten Falle eine Beschädigung oder Zerstörung der Präparathülle ausgeschlossen ist (weiche Unterlagen, Tragteller usw.).
5. Alle zum Arbeitsgang nicht unbedingt notwendigen Präparate sind in Strahlenschutztresoren aufzubewahren.

b) *Offene Präparate:* Unter offenen radioaktiven Präparaten sind solche Präparate zu verstehen, bei denen die Möglichkeit besteht, die aktive Substanz ohne Abschluß durch ein inaktives Material zu verwenden.

1. Jede Arbeit mit offenen radioaktiven Präparaten muß unter Abzügen oder sonstigen abgeschlossenen, gut ventilierten Räumen (Dry-Box) erfolgen. Bei gasförmigem oder sehr feinpulvrigem aktivem Material sind besondere Vorsichtsmaßnahmen notwendig.
2. Die Arbeitsfläche (Tischplatte) sollte aus leicht zu dekontaminierendem, fugenlosem Material bestehen, das mit einer leicht auswechselbaren Unterlage (Abziehlack, Filterpapier usw.) versehen ist. Auf diese Weise lassen sich entstandene Verseuchungen leicht beseitigen.
3. Alle Arbeiten mit offenen Radionukliden sollen nach Möglichkeit auf flachen Schalen aus nichtrostendem Stahl oder Plasten ausgeführt werden. Diese Schalen sind mit saugfähigem Papier auszulegen. Sie sollen so dimensioniert sein, daß im Havariefall das gesamte aktive Material aufgenommen wird. Weiterhin sollen die Schalen genügend Platz zur Ablage der zu den Manipulationen benötigten Arbeitsgeräte, wie Bechergläser, Glasstäbe, Pipetten, Trichter, Uhrgläser usw., bieten.
4. Man muß damit rechnen, daß auch nach sorgfältigster Reinigung von Arbeitsgeräten etwa 1 $^0/_{00}$ der Aktivität an den Oberflächen z. B. von Bechergläsern zurückbleibt. Hat man beispielsweise 100 mc verarbeitet, so können etwa 100 μc adsorbiert bleiben. In solchen Geräten können natürlich Tracerarbeiten (1—5 μc) mit demselben Nuklid nicht durchgeführt werden, da die am Gerät bereits vorhandene Aktivität wesentlich größer als die zu verarbeitende Aktivität ist. Man muß deshalb die Arbeitsgeräte nicht nur hinsichtlich des verarbeiteten Nuklids, sondern auch in bezug auf die Höhe der Aktivität kennzeichnen. Alle radioaktiven Lösungen, Präparate oder Geräte müssen sofort nach Gebrauch an den Aufbewahrungsort zurückgebracht werden. Verstaubung der Geräte usw. ist zu vermeiden.
5. Geräte und Gefäße, die bei trägerfreien, radioaktiven Arbeiten verwendet werden sollen, sind zu hydrophobieren oder in einer entsprechenden Weise (vgl. 32. Gruppe) vorzubehandeln.
6. Radioaktive Stoffe, Rückstände oder Abfälle dürfen nicht in den Ausguß gegossen werden. Im Labor sind dafür entsprechende Sammelgefäße (nach Isotopen geordnet), für flüssige und feste Substanzen getrennt, einzurichten. Alle beschädigten bzw. zerstörten aktiven Arbeitsgeräte gehören in den aktiven Müll.

7. Wegen der erhöhten Inkorporationsgefahr dürfen in radiochemischen Laboratorien keinerlei Manipulationen, wie Pipettieren usw., mit dem Mund vorgenommen werden. Streng verboten sind Rauchen, Essen bzw. das Aufbewahren von Nahrungs- und Genußmitteln im Labor.
8. Die Arbeitskittel sollten am Halse hochgeschlossen und an den Ärmeln mit gut anliegenden Manschetten versehen sein. Prinzipiell sind bei allen Manipulationen mit offenen Präparaten Gummihandschuhe zu tragen. Inaktive oder gering aktive Räume sind nur dann zu betreten, wenn man sich davon überzeugt hat, daß besonders Hände, Schuhe und Arbeitskittel keinerlei Verseuchung tragen. Nach beendeter Arbeit sind zunächst die Handschuhe (an den Händen) mit Seife und Bürste und danach die Hände gründlich zu reinigen.
9. Nach beendeter Arbeit sind Arbeitsplatz und Geräte mit entsprechenden Meßgeräten auf radioaktive Verseuchung (Kontamination) zu prüfen.
10. Treten während des Arbeitsganges radioaktive Verseuchungen des Arbeitsplatzes ein, so ist die Arbeit zunächst abzubrechen und dafür zu sorgen, daß die Verunreinigung beseitigt wird.

c) *Bedingt geschlossene Präparate:* Unter bedingt geschlossenen Präparaten verstehen wir solche Präparate, bei denen die aktive Substanz mit Lacken oder Kunststoffen fixiert oder mit dünnen Folien abgeschlossen ist. Derartige Präparate werden im Rahmen des Praktikums öfter benutzt. Sie müssen sehr sorgfältig behandelt werden. Grundsätzlich treffen die unter „Geschlossene Präparate" aufgeführten Punkte zu. Im Falle einer Beschädigung der Abdeckfolien usw. sind bedingt geschlossene Präparate sofort aus dem Verkehr zu ziehen, da sie dann als offene Präparate gelten (Verseuchungsgefahr).

Die Herstellung von Meßpräparaten

Radionuklide können gasförmig, flüssig oder in fester Form gemessen werden. Welche Methode angewandt wird, hängt von der Strahlenart und -energie, der chemischen Natur, der erforderlichen Meßgenauigkeit und verschiedenen anderen Faktoren ab. Der Herstellung solcher Meßproben muß man große Beachtung schenken, da nur reproduzierbare Probenanordnung Gewähr für einwandfreie Aussagen hinsichtlich der Aktivität bietet.

Gasförmige Stoffe, wie Tritium ($^3H_2$) oder Kohlenstoff-14 ($^{14}CO_2$), können direkt in ein Zählrohr oder eine Ionisationskammer gebracht und gemessen werden.

Aktivitätsmessungen an Flüssigkeiten bzw. Lösungen sind meist sehr bequem und schnell durchzuführen. Man hat praktisch immer homogene Aktivitätsverteilung und leicht reproduzierbare Geometrieverhältnisse. Die Flüssigkeiten bzw. Lösungen werden allgemein mit einem dünnwandigen

Eintauchzählrohr in verschiedenen Anordnungen gemessen. Messungen an strömenden Flüssigkeiten lassen sich, wie später in Abb. 121 gezeigt, durchführen. Es ist jedoch zu beachten, daß in Flüssigkeiten die Selbstabsorption weicher Strahlen sehr groß ist. In solchen Fällen ist es besser, Lösungen einzudampfen bzw. Stoffe auszufällen und in fester Form zu messen. Substanzen mit energie-

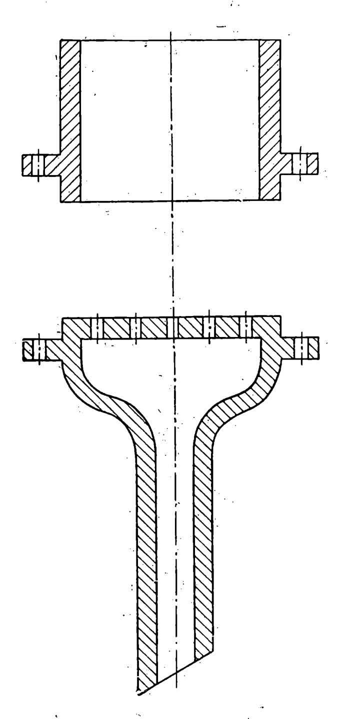




Abb. E-1. HAHNsche Nutsche

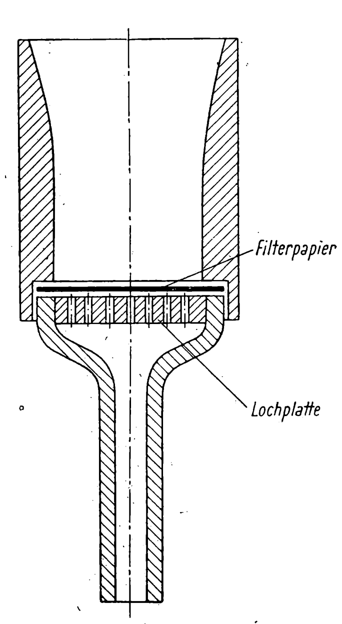


Abb. E-2. Nutsche nach BRODA

reicher Strahlung und nicht zu geringer Aktivität sind jedoch vorteilhaft in Lösung zu messen.

Die weitaus am meisten gebrauchte Methode zur Aktivitätsbestimmung ist die Messung an festen Substanzen. Solche Meßproben können durch Eindampfen, Elektrolyse oder Ausfällen hergestellt werden.

Das Eindampfen von Flüssigkeiten erfolgt in der Regel auf Präparateträgern (Meßschälchen) aus Aluminium, Plexiglas, Polystyrol oder V2A-Stahl. Erfahrungsgemäß reichert sich die aktive Substanz an den Rändern stark an. Will man gleichmäßige, flächenhafte Präparate erhalten, so können spezielle Arbeitstechniken angewandt [1], [2], [3], [4] und Netzmittel [5], [6] oder Plaste [7] eingesetzt werden.

Elektrolytische Abscheidung kann bei einer Anzahl von Elementen Verwendung finden. Leider sind einige Schwierigkeiten hinsichtlich der gleich-

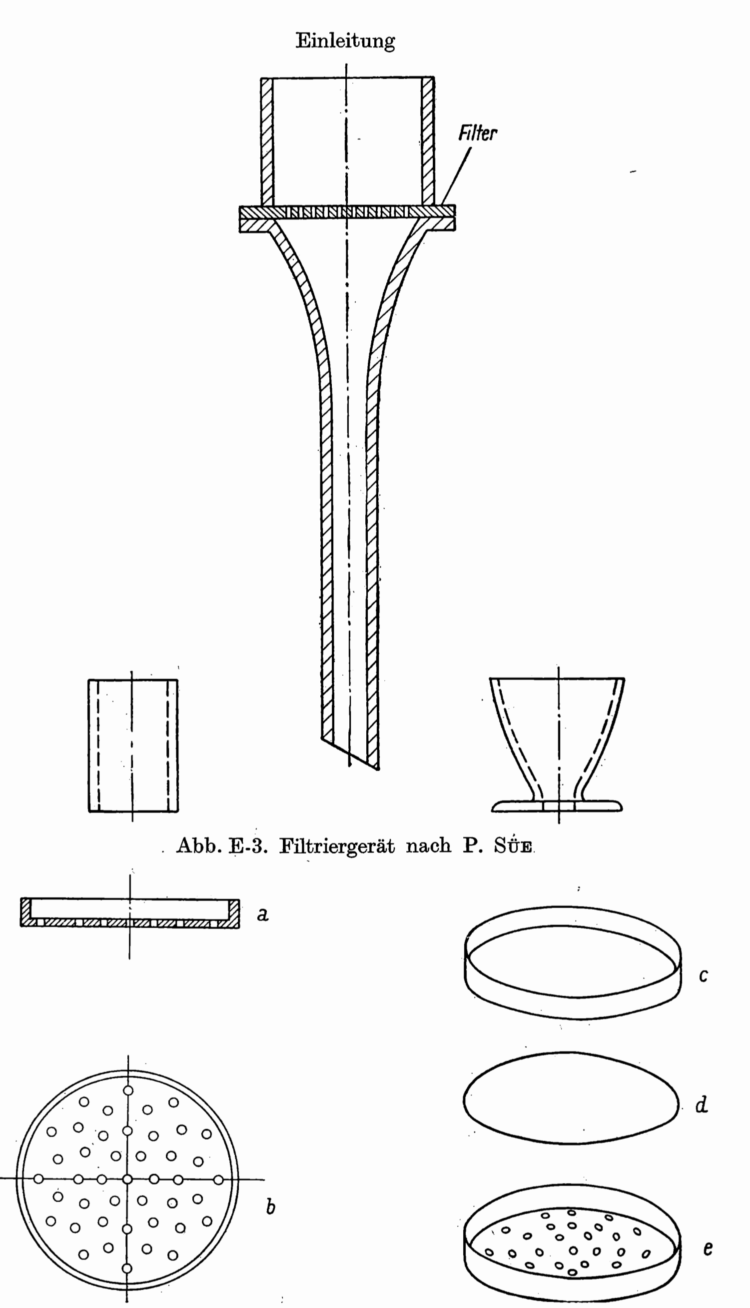


Abb. E-3. Filtriergerät nach P. SÜE

Abb. E-4. Filtrierschälchen nach ARMSTRONG und SCHUBERT

mäßigen Schichtdicken und der Haftfestigkeit der Elemente oder ihrer Oxyde auf dem Elektrodenmaterial vorhanden. Immerhin sind für eine größere Zahl von Radioelementen, wie Polonium, RaD, RaE, Uran, Thorium, Plutonium, Protaktinium usw., Methoden zur elektrolytischen Abscheidung bekannt.

Es ist sehr oft notwendig, Radioelemente durch Fällungsreaktionen zu trennen oder anzureichern. Man bedient sich der in der Chemie bekannten

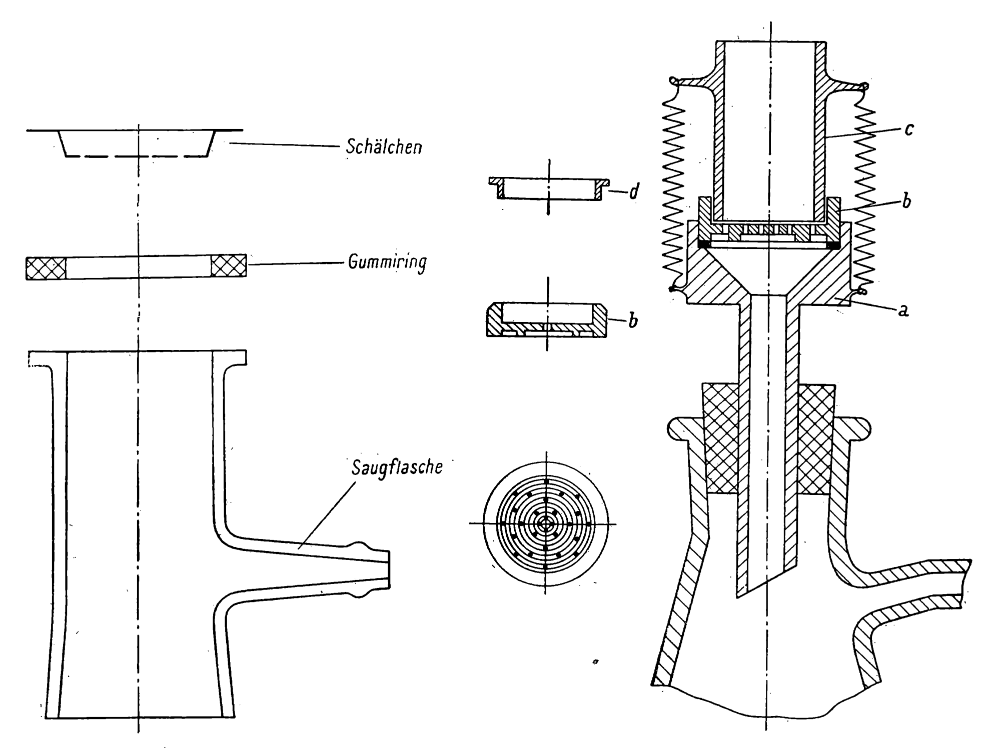


Abb. E-5. Filtrierschälchen nach ABERS   Abb. E-6. Filtrieranordnung nach WASSILJEW

Methoden. Zur radiometrischen Auswertung müssen die Niederschläge in bestimmte, sehr genau definierte Form gebracht werden. Man muß dafür sorgen, daß die Substanz sehr gleichmäßig auf eine entsprechende Fläche verteilt ist. Die Oberfläche solcher Meßpräparate muß sehr glatt sein und darf keine Rißbildung zeigen.

Solche Niederschläge werden in Nutschen besonderer Konstruktion oder durch Zentrifugieren in Spezialgläsern hergestellt.

Im folgenden werden einige Filtrier- und Zentrifugiereinrichtungen beschrieben, die es erlauben, weitestgehend reproduzierbare Proben herzustellen. Bei den Fritten benutzt man meist Papier als Filtriermedium. Anstelle des Papiers lassen sich auch Glassinterplatten verwenden. In der Abb. E-1 ist

die von HAHN eingeführte zerlegbare Nutsche dargestellt. Eine ähnliche Anordnung wird von BRODA [8], Abb. E-2, verwandt. Von SÜE [9] wird eine auseinandernehmbare Nutsche mit verschiedenen Filtrieraufsätzen (Abb. E-3) vorgeschlagen. Bei geringen Niederschlagsmengen kann ein Aufsatz verwendet werden, der eine kleinere Fläche bedeckt. Die Abb. E-4 zeigt eine Filtriereinrichtung nach ARMSTRONG und SCHUBERT [10]. Sie

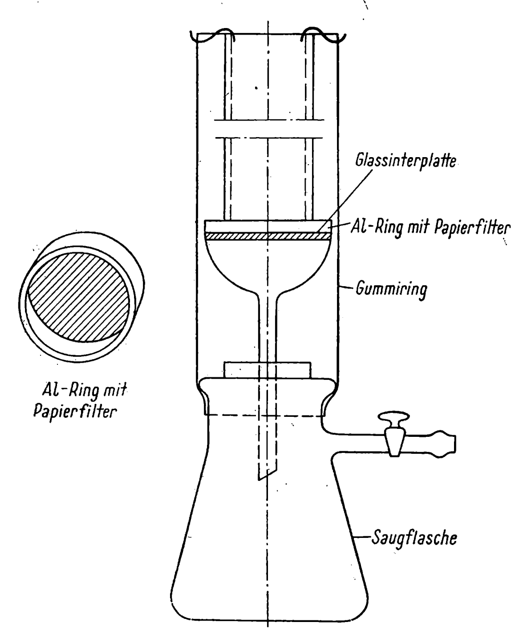


Abb. E-7. Nutsche nach MC KENZIE und DEAN

benutzen perforierte und plangeschliffene Messingschälchen (*a*, *b*, *e*), die auf Saugflaschen mit geschliffenem Rand gesetzt werden. Auf eine Papierunterlage (*d*) wird ein quantitatives Filter (*c*) eingepreßt und der Rand mit Paraffin am Schälchen befestigt. Eine wesentlich einfachere Anordnung wird von ABERS [11], Abb. E-5, vorgeschlagen. WASSILJEW [12] verwendet eine mehrteilige Nutsche, die aus V 2 A-Stahl besteht. Einzelheiten sind aus der Abbildung E-6 zu ersehen. Der Formteil *b* wird in Verbindung mit dem Abschirmring *d* als Meßschälchen verwendet.

Diese Filtriereinrichtungen, die nach dem Prinzip der Büchnertrichter mit Lochplatten versehen sind, zeigen beim Filtrieren sehr geringer Substanzmengen einige Nachteile. Der Niederschlag reichert sich hauptsächlich auf den Bohrungen an. Dadurch werden nur ungleichmäßige Schichten erhalten. Verwendet man Glassinterplatten als Filterpapierunterlage, so wird auch bei sehr dünnen Schichten gleichmäßige Flächenverteilung der Substanz erreicht. Eine solche Spezialnutsche mit Sinterplatte beschreiben MC KENZIE und DEAN [13].

Der Aufbau der Filtriereinrichtung ist aus Abb. E-7 ersichtlich. Das Papierfilter ist an einen Aluminiumring geklebt und kann in dieser Form als Meßschälchen benutzt werden. In unseren Laboratorien hat sich eine Filtriereinrichtung, wie sie die Abb. E-8 darstellt, gut bewährt. Die breiten plangeschliffenen Ränder gewährleisten einen guten Sitz des Filterpapiers und verhindern das Ansaugen von Luft, das sich besonders bei raschen Arbeiten mit sehr kurzlebigen Radioelementen störend bemerkbar macht. Die Verwendung eines WITTschen Topfes gegenüber den üblichen Saugflaschen scheint uns in vielerlei Hinsicht Vorteile zu bieten.

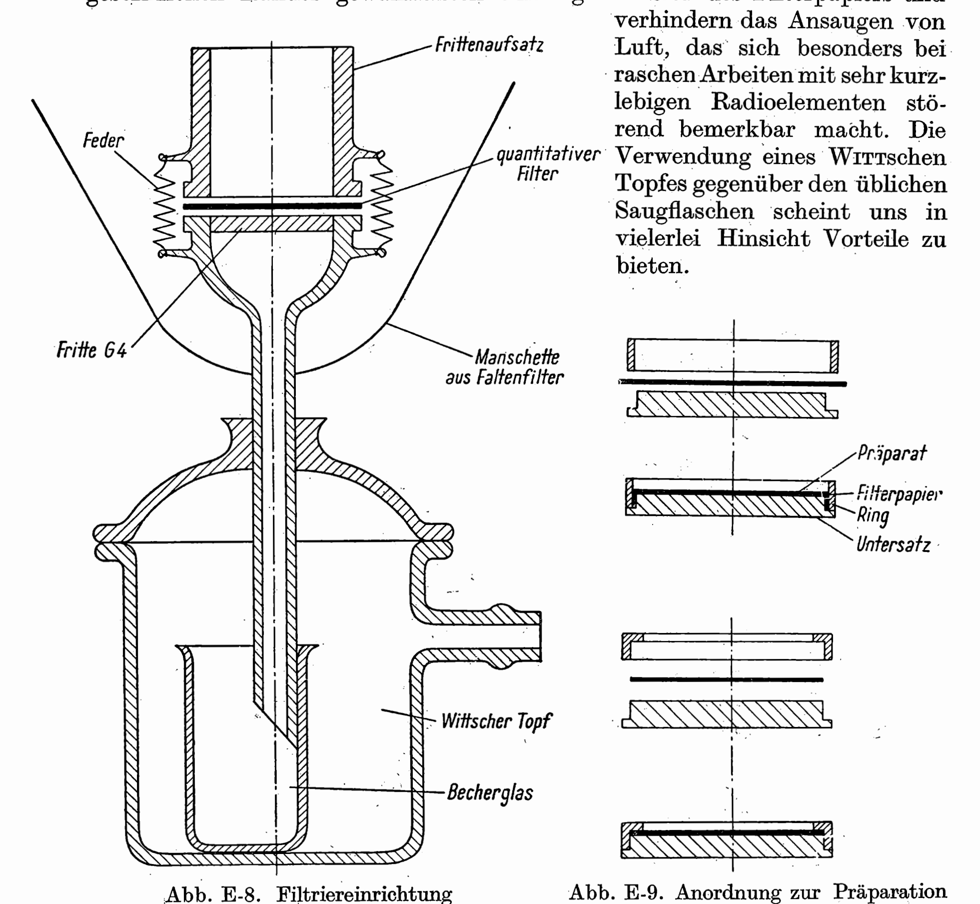


Abb. E-8. Filtriereinrichtung

Abb. E-9. Anordnung zur Präparation von Niederschlägen auf Filterpapier

Allgemein muß beim Filtrieren mit den beschriebenen Geräten beachtet werden, daß sich am Rand des Filters mehr Substanz als in der Mitte absetzt. Dem kann man teilweise dadurch begegnen, daß man den Niederschlag auf der Nutsche in der Flüssigkeit suspendiert und langsam absetzen läßt. Erst wenn sich der überwiegende Teil des Niederschlages abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit rasch abgesaugt. In vielen Fällen kann beim Messen dieser

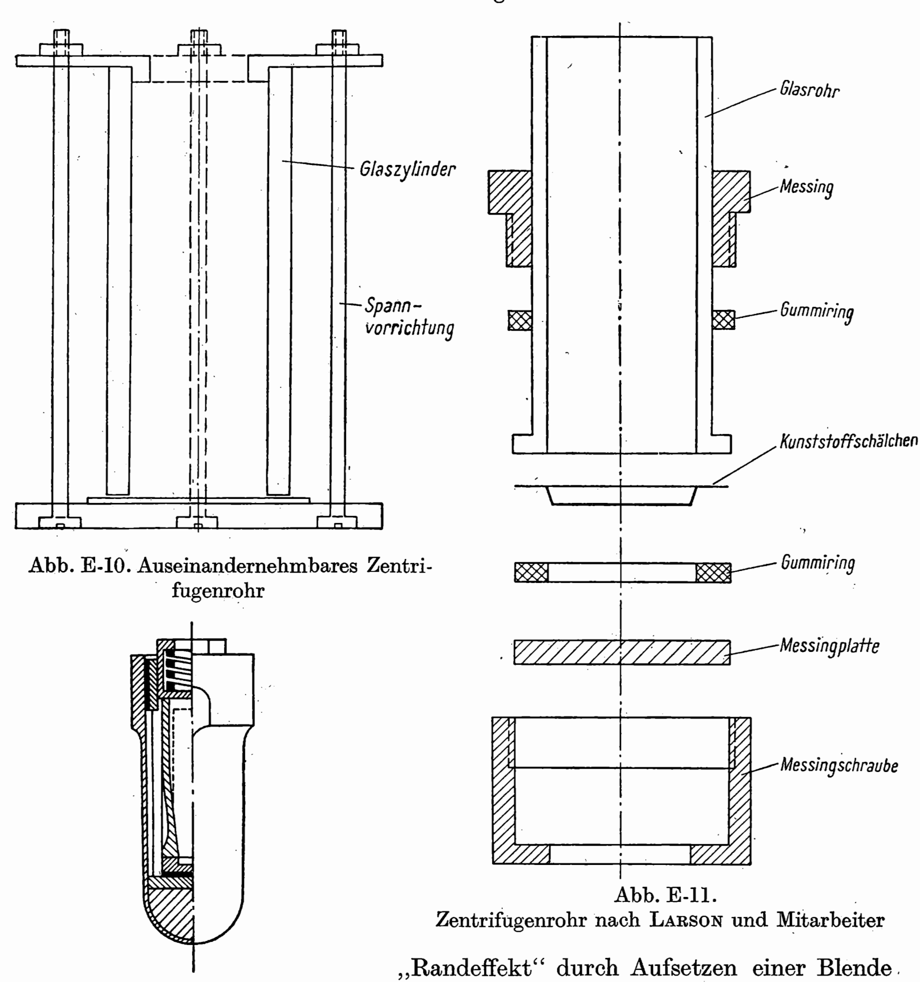


Abb. E-10. Auseinandernehmbares Zentrifugenrohr

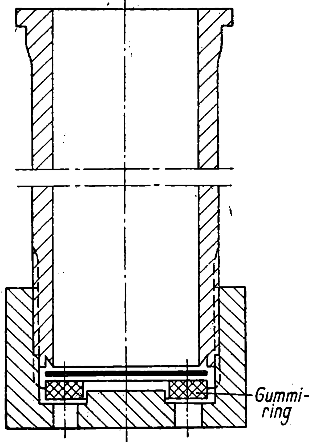
Abb. E-11. Zentrifugenrohr nach LARSON und Mitarbeiter

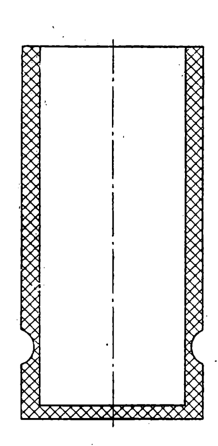
Abb. E-12 Zentrifugiereinrichtung nach P. SÜE

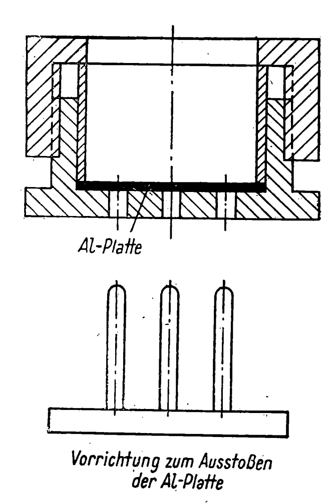
„Randeffekt“ durch Aufsetzen einer Blende ausgeschaltet werden (vgl. Abb. E-6).

Filterpapiere mit Niederschlägen können, nachdem sie gewaschen und getrocknet sind, durch Aufkleben mit dünnen Zellophanstreifen (Prenaband) oder durch Aufspannen auf zylindrische Formen aus Kunststoffen oder Glas (Abb. E-9) fixiert und gemessen werden.

Werden Niederschläge zentrifugiert, so bilden sich sehr gleichmäßige, feste Proben, die keinen „Randeffekt“ zeigen. Mit







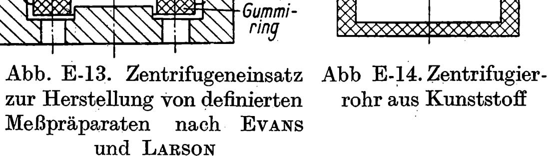


Abb. E-13. Zentrifugeneinsatz zur Herstellung von definierten Meßpräparaten nach EVANS und LARSON

Abb E-14. Zentrifugierrohr aus Kunststoff

Abb. E-15. Gerät zur Erzeugung gleichmäßiger Meßpräparate durch Eindampfen

Vorteil können solche Zentrifugierröhrchen verwendet werden, bei denen sich der untere Teil abnehmen läßt und als Meßschälchen dient. Die Abb. E-10 zeigt eine einfache Zentrifugiereinrichtung [14], bei der ein Glaszylinder mittels drei Spannschrauben auf den Präparateträger gepreßt wird und einen flüssigkeitsdichten Abschluß bildet. LARSON und Mitarbeiter [15] beschreiben ein auseinandernehmbares Rohr, bei dem ein Kunststoffschälchen mittels einer Verschraubung und entsprechenden Gummiabdichtungen den Abschluß eines Glasrohres bildet. Einzelheiten sind aus Abb. E-11 zu ersehen. Von SÜE [16] werden für radiochemische und biologische Arbeiten die in Abb. E-12 dargestellten Zentrifugiereinrichtungen empfohlen. EVANS und HUSTON [17] verwenden zur Herstellung sehr dünner, gleichmäßiger Präparate einen Zentrifugeneinsatz aus Metall (Abb. E-13). Sehr vorteilhaft lassen sich Zentrifugierröhrchen aus Kunststoff verwenden [18]. Sie sind sehr billig, und man kann nach dem Zentrifugieren den unteren Teil abschneiden und als Präparateschälchen verwenden (Abb. E-14).

Die allgemeine Gefahr bei den auseinandernehmbaren Zentrifugierröhren, daß Flüssigkeitsanteile während des Zentrifugierens durch die Abdichtungen gedrückt und Verseuchungen bzw. Aktivitätsverluste verursachen können, ist bei den beschriebenen Kunststoffröhrchen nicht möglich. Schließlich sei in der Abb. E-15 noch eine Apparatur aus Metall gezeigt, in der man gleichmäßige Präparate durch Eindampfen von Lösungen erzeugen kann. Prinzipiell eignet sich diese Anordnung auch als Zentrifugeneinsatz. Welche Methode bzw. welche Geräte zur Herstellung von reproduzierbaren Präparaten vorteilhaft einzusetzen sind, kann nicht generell entschieden werden. Ausschlaggebend dürften Arbeitsbedingungen wie Zeitbedarf, Genauigkeitsansprüche usw. sein.

Literatur

[1] BENSON, A. A., und M. CALVIN, Science *105*, 648, 1947.
[2] CALVIN, M., C. HEIDELBERGER, J. C. REID, B. M. TOLBERT und P. F. YANKWICH, Isotopic Carbon, New York 1949.
[3] DODSON, R. W., A. C. GRAVES u. a., Nat. Nucl. En. Ser. V-31, New York 1952.
[4] WRIGHT, M. L., Nature *168*, 289, 1949.
[5] HUFFORD, D. L., und B. H. SCOTT, MDDC 1515, 1945.
[6] HUFFORD, D. L., und B. H. SCOTT, Nat. Nucl. En. Ser. IV-14 B 1149 New York 1949.
[7] WEISS, C. F., Radioaktive Standardpräparate, Berlin 1956.
[8] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II, Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie, Wien 1955.
[9] SÜE, P., Chimie Analytique *24*, 204, 1942.
[10] ARMSTRONG, W. D., und J. SCHUBERT, Analyt. Chemistry *20*, 270, 1948.
[11] ABERS, E. L., Nucleonics *3*, 43, 1948.
[12] WASSILJEW, W. G., J. anal. Chim. *10*, 367, 1955.
[13] MCKENZIE, A. J., und L. A. DEAN, Analyt. Chemistry *20*, 559, 1948.
[14] COOK, G. B., und J. F. DUNCAN, Modern Radiochemical Practice, 1948.
[15] LARSON, F. C., A. R. MAASS, C. V. ROBINSON und E. S. GORDON, Analyt. Chemistry *21*, 1206, 1949.
[16] SÜE, P., J. d. Chim. Phys. *39*, 85, 1942.
[17] EVANS, E. A., und J. L. HUSTON, Analyt. Chem. *24*, 1482, 1952.
[18] COMAR, C. L., S. L. HANSARD, S. L. HOOD, M. P. PLUMBE und B. F. BARRENTINE, Nucleonics *8*, 19, 1951.

EINIGES ZUR PROTOKOLLFÜHRUNG UND ZUR MESSGENAUIGKEIT IM PRAKTIKUM

Soll die Teilnahme an einem Isotopenpraktikum von nachhaltender Bedeutung für den Praktikanten sein, so muß ein Protokoll von jeder Aufgabe angefertigt werden. Dieses Protokoll muß einerseits alle Daten und Hinweise vollständig enthalten, so daß der Teilnehmer auf Grund seines Arbeitsprotokolles auch noch nach Jahren in der Lage ist, den Versuch ohne fremde Hilfe aufzubauen und durchzuführen. Auch jeder Nichtteilnehmer des Praktikums muß in der Lage sein, sich ohne zusätzliche mündliche Erklärungen in dem fremden Arbeitsprotokoll zurechtzufinden. Man benutze keine besonderen Rechenzettel, sondern schreibe alle Haupt- und Nebenrechnungen ins Protokoll; hierdurch erleichtert man dem Assistenten die Kontrolle und sich selbst später möglicherweise auch das Verständnis. Man fertige das Arbeitsprotokoll am besten unter Einhaltung der folgenden Disposition an:

1. Aufgabenstellung,
2. Theoretische Einführung,
3. Versuchsaufbau,
4. Meßergebnisse (Versuchsprotokoll, Meßtabellen),
5. Auswertung der Meßergebnisse (graphische Darstellungen, Berechnungen, Fehlerbetrachtungen),
6. Diskussion der Meßergebnisse.

Wir haben im folgenden bei einigen Aufgaben gezeigt, wie so ein Meßprotokoll auszusehen hat. Es sei hier ein Muster einer Meßtabelle angedeutet:

Meßtabelle

64fach-Untersetzer; $U_A = 1234$ Volt; $z_0 = 180$ Imp./min

Nr.	t (min)	ZW A	ZW E	Diff.	US	m (Imp.)	z_p (Imp./min)
1	.	.	.	.	.	.	.
2	.	.	.	.	.	.	.
3	2	410	441	31	54	2038	1019
4	2	442	475	33	26	2138	1069
.		.	.	.	.	.	.
.		.		.	.		.
.		.		.	.		
.		.			.		
		.					.

Die Meßtabelle ist je nach Aufgabenstellung zu erweitern bzw. abzuändern; der Nullwert z_0 ist während einer Meßreihe mehrfach zu kontrollieren.

Erläuterungen:

ZW = Zählwerkablesung (A am Anfang und E am Ende einer Messung)
Diff. = Differenz der ZW-Ablesungen
US = Einzelimpulse, die im Untersetzer stecken
m = Impulszahl = (Diff. × 64) + US
z_p = Zählrate mit Präparat

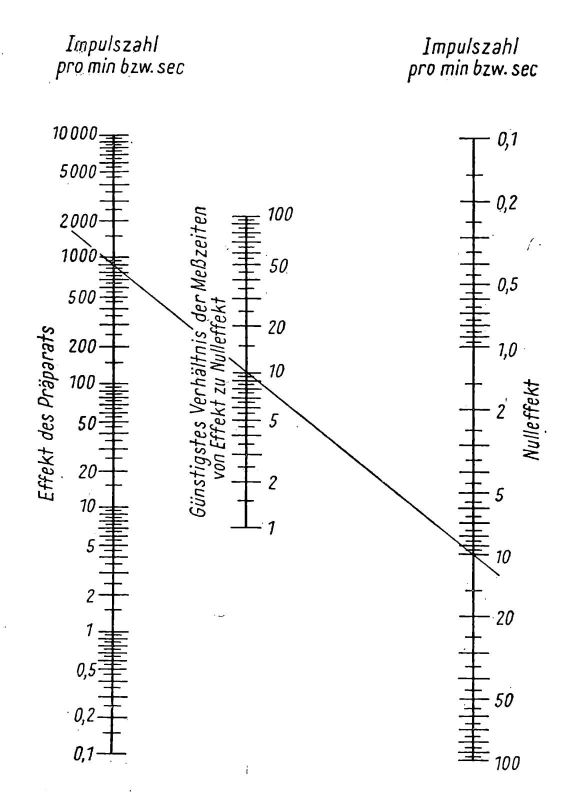
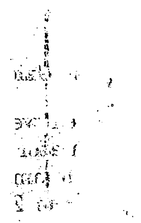


Abb. E-16. Günstigste Verteilung der Gesamtmeßdauer auf die Messung von Präparat und Nulleffekt

Was die Meßgenauigkeit bei Durchführung von Arbeiten im Praktikum anbetrifft, so steht leider im allgemeinen nicht soviel Zeit zur Verfügung, wie im „Ernstfalle“ die Durchführung der Messung mit dem Ziel eines guten Meßergebnisses erfordert. Jeder Praktikumskursus darf nur eine begrenzte Zeit dauern. Entweder der Praktikant lernt in dieser Zeit wenig Aufgaben kennen und führt diese Messungen mit dem Ziel, größte Genauigkeit zu erreichen, durch, oder er verzichtet auf die größte Genauigkeit und ist bestrebt, möglichst viel Aufgaben im Praktikum kennenzulernen. Wir sind der Meinung, man soll einen guten Mittelweg gehen, indem man an einigen Aufgaben lernt, wie man arbeiten muß, um ein bestes Ergebnis zu erzielen, und bei den übrigen Aufgaben mit der zur Verfügung stehenden Zeit gut wirtschaftet, d. h. mit der zur Verfügung stehenden Zeit das hierfür bestmögliche Ergebnis erzielt. Man muß daher vor Inangriffnahme der Aufgabe in jedem Falle die günstigsten Meßdauern aus der zur Verfügung stehenden Gesamtmeßzeit und der Bedingung, ein Ergebnis mit dem kleinstmöglichen Fehler zu erhalten, ermitteln (Abb. E-16).

Ist die Gesamtmeßzeit nicht begrenzt, so wird man eine der Aufgabe entsprechende vernünftige Meßgenauigkeit fordern (z. B. Bestimmung einer Präparatstärke auf 1% genau) und hiernach die Meßdauer einrichten.



I. KAPITEL: ZÄHLROHRMESSUNGEN

1. GRUPPE

GRUNDMESSUNGEN AM GEIGER-MÜLLER-ZÄHLROHR

Einführung: Ein Zählrohr [1], [2], [3], [4], [5], [6] dient zum Nachweis und zur Messung radioaktiver Strahlung. Es besteht prinzipiell aus einer zylindrischen, leitenden Kathode (K) und einem zentral angeordneten Anodendraht (A) (Abb. 1). Dieses System ist vakuumdicht abgeschlossen und mit einer Gasfüllung versehen. Geiger-Müller-Zählrohre [7] enthalten z. B. als Zählgas ein Gemisch aus 9 cm Hg Argon (Edelgas! Geringe Elektronenaffinität) und 1 cm Hg Alkohol (Löschgas!) [8]. Die Lebensdauer dieser „selbstlöschenden" Zählrohre ist dadurch begrenzt, daß durch Dissoziation der Löschgasmoleküle die Löschfähigkeit verlorengeht. In letzter Zeit verwendete „Halogengaszählrohre" [1] sind ebenfalls selbstlöschend (z. B. Chlor, Brom) und haben den Vorteil unbegrenzter Lebensdauer, weil die dissoziierten Halogenatome wieder sehr rasch zu neutralen Molekülen assoziieren.

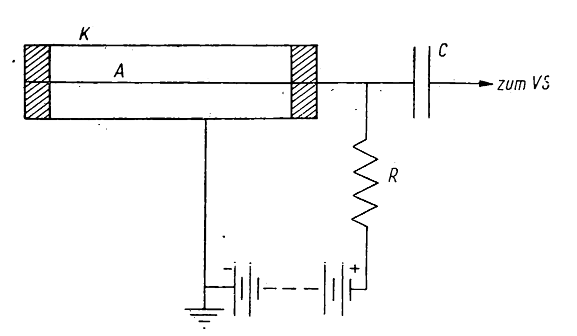


Abb. 1. Geiger-Müller-Zählrohr

Je nach der zu registrierenden Strahlenart werden Zählrohre für α-, β-, γ-Strahlung oder auch Neutronen gebaut und je nach dem Zustand der zu untersuchenden Probe Zählrohre zur Ausmessung von festen Proben, Flüssigkeiten und Gasen.

Der Mechanismus in einem Zählrohr ist folgender: Fällt ein geladenes Strahlenteilchen (α oder β) in das Zählvolumen ein, so ionisiert es das Zählgas. Die im Zählvolumen gebildeten Elektronen bzw. Ionen bewegen sich infolge des elektrischen Feldes je nach dem Vorzeichen ihrer Ladung zur Anode bzw. Kathode hin. Die Geschwindigkeit, mit der die entstehenden Elektronen auf den Anodendraht zufliegen, hängt von der Spannung zwischen Anodendraht und Kathodenmantel ab. Üblich sind Spannungen von 1000 Volt und mehr. Halogenzählrohre erfordern niedrigere Spannungen ($<$ 500 Volt). Die

im Zählrohr entstandenen Elektronen werden auf dem Zähldraht gesammelt und laden kurzzeitig einen Kondensator C auf, der sich über einen Widerstand R entlädt. Ein Verstärker VS nimmt den Spannungsstoß auf, der direkt oder über einen Untersetzer von einem Zählwerk registriert wird.

Im Falle der Registrierung von γ-Quanten erfolgt die Ionisation im Zählvolumen auf dem Umwege über die in der Zählrohrwand erzeugten Elektronen (Photoeffekt! COMPTON-Effekt! Paarbildungseffekt!).

Die Zählung von Neutronen erfolgt auf indirektem Wege durch Zählung der bei einer Kernreaktion entstehenden α-Teilchen oder Protonen (z. B. Bortrifluoridzählrohre für langsame Neutronen $^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He$).

Zu unterscheiden sind für Zählrohrmessungen zwei Arbeitsbereiche: der Proportionalbereich und der Auslösebereich.

Im Proportionalbereich ist die Zählspannung gerade so groß, daß die Geschwindigkeit der vom Strahlenteilchen erzeugten Ionen bzw. Elektronen ausreicht, um weitere Gasmoleküle zu ionisieren; die Zahl der insgesamt erzeugten Ionen ist der Anzahl der Primärionen (von Strahlenteilchen direkt erzeugten Ionen) proportional und deshalb von der Energie des Teilchens abhängig.

Im Auslösebereich ist die Zählspannung so hoch, daß nicht nur Primärionen, sondern auch die sekundär gebildeten Ionen das Gas im Zählrohr ionisieren. Es entsteht schließlich bei Eindringen eines radioaktiven Teilchens in das Zählvolumen eine Elektronenlawine, die von der Anzahl der Primärionen unabhängig wird. Zählrohre, die in diesem Bereich arbeiten, werden „Auslösezählrohre" oder auch nach ihren Schöpfern „GEIGER-MÜLLER-Zählrohre" genannt.

Durch die nachfolgenden Aufgaben soll der Praktikant die Eigenschaften eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres kennenlernen und mit der Zählrohrmessung und ihrer Genauigkeit vertraut gemacht werden.

1.1. Aufgabe
Die Charakteristik eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres

1.1.1. Aufgabenstellung

Die Charakteristik eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres ist aufzunehmen und graphisch darzustellen. Anzugeben sind: Einsatzspannung, Plateaulänge, Arbeitsspannung und Steigung.

1.1.2. Grundlagen

Bestimmt man die Zählrate $z = m/t$ (Imp./min) (für die in einer Meßzeit t registrierte „Impulszahl" wird stets der Buchstabe „m" verwendet) für ein Zählrohr für verschiedene Zählrohrspannungen U, so kommt man zu einem Kurvenverlauf, wie er in Abb. 2 angegeben ist. Dieser Kurvenverlauf charak-

terisiert das verwendete Zählrohr und wird daher mit „Zählrohrcharakteristik“ bezeichnet. Die charakteristischen Daten, die man der Kurve entnehmen kann, sind: Einsatzspannung U_E, Plateauanfang P_a, Plateauende P_e und die Arbeitsspannung U_A, die im allgemeinen 50 Volt über P_a gelegt wird. Mit „Plateau“ wird der Arbeitsbereich des Zählrohres bezeichnet, in dem die Zählrate nahezu unabhängig von der angelegten Spannung wird. Die „Steigung“ des Plateaus ist ein Maß für die Güte des Zählrohres und soll, bezogen auf 100 Volt, nicht mehr als 5% betragen. Weitere die Güte eines

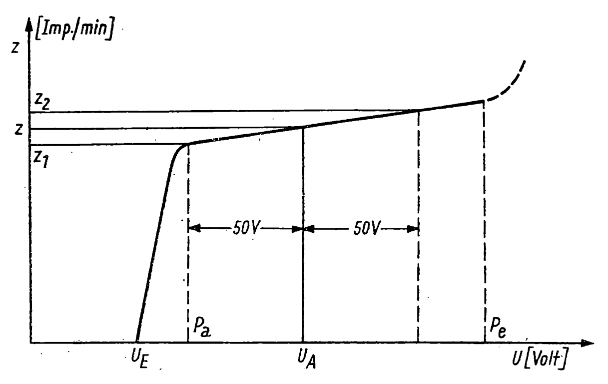


Abb. 2. Zählrohrcharakteristik

Zählrohres bestimmende Eigenschaften sind z. B. Empfindlichkeit und Totzeit eines Zählrohres. Hierzu siehe Aufgaben 1.4. und 2.1. bis 2.3.

1.1.3. Zubehör

1 radioaktives Präparat,
1 komplette Zählrohrmeßanordnung, bestehend aus Zählrohr, Hochspannungsgerät, Verstärker mit Untersetzergerät, Endstufe, Zählwerk und Stoppuhr.

1.1.4. Arbeitsanleitung

Jedes Zählrohr registriert eine verhältnismäßig geringe Zählrate, auch wenn kein radioaktives Präparat in die Nähe gebracht wird (kosmische Strahlung, Strahlung der Umgebung, Störimpulse). Dieser „Nulleffekt“ oder „Nullwert“ kann bei Verwendung eines geeigneten Zählrohres schon verwendet werden, um die „Charakteristik“ eines Zählrohres aufzunehmen. Besser ist es, zur Erhöhung der Teilchenzahl (größere Meßgenauigkeit! siehe Aufgabe 1.2.) in die Nähe des GEIGER-MÜLLER-Zählrohres ein radioaktives Präparat zu bringen (es genügt schon ein Uranglasfilter der Fa. SCHOTT). Alsdann wird die je Zeiteinheit registrierte Teilchenzahl (Zählrate) in Abhängigkeit von der Zählrohrspannung aufgenommen und graphisch dargestellt. Die Steigerung

der Spannung erfolgt dabei von der Einsatzspannung an stufenweise in Abständen von etwa 10 Volt, im Konstanzbereich (Plateau) genügen Stufen von 20 Volt. Bei hoher Teilchenzahl (z. B. 2000 je min im Plateau) genügt eine Meßzeit von 1 Minute; man wiederhole jede Messung 3 bis 5 mal (hierdurch machen sich Störungen sofort bemerkbar) und verwende den arithmetischen Mittelwert für z zur graphischen Darstellung.

Der graphischen Darstellung werden die Einsatzspannung U_E, Plateaulänge und die Arbeitsspannung entnommen.

Um das Zählrohr nicht unbrauchbar zu machen, darf nicht über das Plateauende hinweg gemessen werden. Man höre *vorher* auf und gebe eine Mindestlänge für das Plateau an (etwa: größer als 150 Volt!).

Die *Steigung* des Plateaus ist im Arbeitspunkt, bezogen auf 100 Volt, zu ermitteln (siehe hierzu Abb. 2).

Bezeichnet man mit

$$z_1 = \text{Imp./min bei } (U_A - 50) \text{ Volt},$$
$$z_2 = \text{Imp./min bei } (U_A + 50) \text{ Volt}$$

und mit

$$z = \text{Imp./min bei } U_A,$$

so ergibt sich die Steigung zu:

$$\boxed{\frac{(z_2 - z_1) \cdot 100}{z} \ \%/100 \text{ Volt}.}$$

1.1.5. Beispiel

Verwendete Geräte:

Zählrohr VA-Z 112, 3019,
Hochspannungsgerät (Institutsbau),
Voltmeter I 787, Meßbereich 1,5 kV,
64fach-Untersetzer I 830 (Institutsbau).

Als Präparat wurde ein einfaches Uranglasfilter der Fa. SCHOTT verwendet.

Tabelle 1: Meßprotokoll

(Meßzeit je 2 Minuten; die Werte für *ZW* bedeuten die Ablesungen am Zählwerk am Anfang (*A*) und Ende (*E*) der Messung, *US* die im Untersetzer steckenden Impulse, *m* die Impulszahl und *z* die Zählrate.)

U (Volt)	Lfd. Nr.	t (min)	ZW A	ZW E	Diff.	US	m (Imp.)	$z\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{min}}\right)$	$\bar{z}\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{min}}\right)$
1020	1	2	0	0	0	3	3	2	
	2	2	0	0	0	2	2	1	
	3	2	0	0	0	2	2	1	
	4	2	0	0	0	2	2	1	
	5	2	0	0	0	1	1	1	1

U (Volt)	Lfd. Nr.	t (min)	ZW A	ZW E	Diff.	US	m (Imp.)	$z\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{min}}\right)$	$\bar{z}\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{min}}\right)$
1030	1	2	0	0	0	7	7	4	
	2	2	0	0	0	7	7	4	
	3	2	0	0	0	9	9	5	
	4	2	0	0	0	9	9	5	
	5	2	0	0	0	6	6	3	4
1040	1	2	0	0	0	33	33	17	
	2	2	1	1	0	18	18	9	
	3	2	2	2	0	30	30	15	
	4	2	3	3	0	30	30	15	
	5	2	6	6	0	22	22	11	13
1050	1	2	6	7	1	21	85	43	
	2	2	8	9	1	34	98	49	
	3	2	12	13	1	42	106	53	
	4	2	14	15	1	27	91	46	
	5	2	16	17	1	34	98	49	48
1060	1	2	18	25	7	3	451	226	
	2	2	25	32	7	1	449	225	
	3	2	39	46	7	30	478	239	
	4	2	46	53	7	31	479	240	
	5	2	54	61	7	23	471	236	233
1070	1	2	61	90	29	61	1917	959	
	2	2	91	122	31	14	1998	999	
	3	2	122	153	31	25	2009	1005	
	4	2	153	184	31	00	1984	992	
	5	2	184	214	30	38	1958	979	987
1080	1	2	215	282	67	7	4295	2148	
	2	2	282	351	69	26	4442	2221	
	3	2	352	422	70	19	4499	2250	
	4	2	422	493	71	48	4592	2296	
	5	2	495	565	70	54	4534	2267	2236
1090	1	2	567	649	82	3	5251	2626	
	2	2	649	730	81	4	5188	2594	
	3	2	730	809	79	59	5115	2558	
	4	2	811	891	80	45	5165	2583	
	5	2	892	970	78	54	5046	2523	2577
1100	1	2	971	1053	82	47	5295	2648	
	2	2	1054	1136	82	7	5255	2628	
	3	2	1137	1220	83	12	5324	2662	
	4	2	1220	1302	82	41	5289	2645	
	5	2	1303	1386	83	3	5315	2658	2648

Lfd. Nr.	t (min)	ZW A	E	Diff.	US	m (Imp.)	$z\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{min}}\right)$	$\bar{z}\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{min}}\right)$
1	2	1386	1472	86	43	5547	2774	
2	2	1474	1556	82	42	5290	2645	
3	2	1557	1640	83	49	5361	2681	
4	2	1641	1725	84	42	5418	2709	
5	2	1726	1808	82	20	5268	2638	2689
1	2	1808	1889	81	31	5215	2607	
2	2	1950	2034	84	28	5404	2702	
3	2	2034	2119	85	14	5454	2727	
4	2	2119	2203	84	59	5435	2718	
5	2	2204	2287	83	18	5330	2665	2684
1	2	2289	2373	84	21	5397	2698	
2	2	2373	2456	83	8	5320	2660	
3	2	2456	2539	83	43	5355	2678	
4	2	2540	2624	84	59	5435	2718	
5	2	2625	2709	84	52	5428	2714	2694
1	2	2711	2796	85	38	5478	2739	
2	2	2797	2882	85	6	5446	2723	
3	2	2882	2964	82	4	5252	2626	
4	2	2964	3048	84	45	5421	2711	
5	2	3049	3133	84	13	5389	2695	2699
1	2	3133	3217	84	20	5396	2698	
2	2	3218	3302	84	55	5431	2716	
3	2	3303	3391	88	5	5637	2819	
4	2	3391	3476	85	4	5444	2722	
5	2	3477	3563	86	12	5516	2758	2742
1	2	3563	3647	84	29	5405	2703	
2	2	3647	3730	83	43	5355	2678	
3	2	3824	3907	83	16	5328	2664	
4	2	3907	3990	83	39	5351	2676	
5	2	4081	4166	85	27	5467	2734	2691
1	2	4166	4250	84	32	5398	2699	
2	2	4251	4334	83	28	5340	2670	
3	2	4334	4420	86	32	5536	2768	
4	2	4421	4505	84	40	5416	2708	
5	2	4506	4592	86	59	5563	2782	2725
1	2	4593	4680	87	28	5596	2798	
2	2	4680	4764	84	26	5402	2701	
3	2	4944	5029	85	58	5498	2749	
4	2	5030	5115	85	24	5464	2732	
5	2	5116	5202	86	16	5520	2760	2748

U (Volt)	Lfd. Nr.	t (min)	ZW A	ZW E	Diff.	US	m (Imp)	z (Imp./min)	$\bar{z}$ (Imp./min)
1240	1	2	5296	5383	87	13	5581	2791	
	2	2	5383	5467	84	38	5414	2707	
	3	2	5468	5552	84	9	5385	2693	
	4	2	5552	5637	85	61	5501	2751	
	5	2	5638	5724	86	60	5564	2782	2745
1260	1	2	5725	5811	86	33	5537	2768	
	2	2	5812	5897	85	49	5489	2745	
	3	2	5898	5983	85	30	5470	2735	
	4	2	5983	6070	87	32	5600	2800	
	5	2	6071	6157	86	58	5562	2781	2766

Kontrollmessungen:

U (Volt)	t (min)	ZW A	ZW E	Diff.	US	m (Imp.)	$\bar{z}$ (Imp./min)
1160	5	6159	6359	200	36	12836	2567
1180	5	6370	6583	213	13	13645	2729

Aus der graphischen Darstellung Abb. 3 folgt:

Einsatzspannung	1020 Volt
Plateauanfang P_a bei	1110 Volt
Arbeitsspannung U_A	1160 Volt
Plateaulänge	> 150 Volt

Für die Bestimmung der Steigung wurden aus der graphischen Darstellung folgende Werte entnommen:

$$z_1 = 2680 \text{ Imp./min}$$
$$z = 2710 \text{ Imp./min}$$
$$z_2 = 2740 \text{ Imp./min}$$

Somit ergibt sich für die Steigung:

$$\frac{(z_2 - z_1) \cdot 100}{\bar{z}} \%/100 \text{ Volt} = \frac{(2740 - 2680) \cdot 100}{2710} \%/100 \text{ Volt}$$

$$= \frac{6000}{2710} \%/100 \text{ Volt} = \underline{2{,}22\%/100 \text{ Volt}}.$$

Die Steigung des Zählrohres VA-Z 112, Nr. 3019 beträgt also ∼2%/100 Volt.

1.2. Aufgabe
Bestimmung der Zählrate eines Präparates und Fehlerberechnungen

1.2.1. Aufgabenstellung

Die in einem Zählrohr durch ein radioaktives Präparat erzeugte Zählrate ist genau zu bestimmen; Fehlerberechnungen sind durchzuführen.

1.2.2. Grundlagen

Die Zählrate „z“ ist die in einer bestimmten Zeiteinheit „t“ registrierte Impulszahl „m“; z ist ein Maß für die Aktivität des strahlenden Präparates,

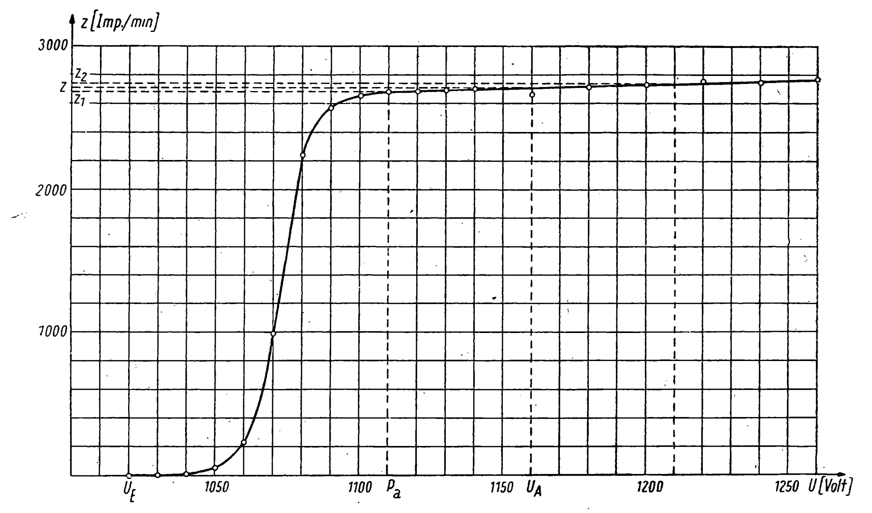


Abb. 3. Zählrohrcharakteristik des VA-Z 112, 3019

hängt aber außerdem von der „Ansprechwahrscheinlichkeit“ des Zählrohres für die betreffende Strahlung, der Geometrie der Anordnung und dem „Auflösungsvermögen“ der Anordnung ab. In dieser Aufgabe soll der genaue Wert einer Zählrate bestimmt werden. Durch eine Einzelmessung läßt sich dieser genaue Wert nicht ermitteln, weil es einen genauen Wert gar nicht gibt. Wir können im Falle der Impulszählung, da die Emission von Strahlenteilchen statistischen Gesetzen gehorcht, nur einen häufigsten Wert oder einen Durchschnittswert oder einen wahrscheinlichsten Wert finden [9]. Ist die Anzahl „n“ der Einzelmessungen sehr groß, so zeigen die oben genannten Werte nur sehr geringe Schwankungen und behalten bei geringen Veränderungen von n den gleichen Wert bei.

Die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert ist somit ein Maß für die Genauigkeit, also für den Fehler. Man wird, um die Zählrate und die Ge-

nauigkeit angeben zu können, n Messungen nacheinander durchführen und die Streuung ermitteln.

Die Streuung (bzw. der Fehler) kann nun vereinbarungsgemäß verschieden ausgedrückt werden. In dieser Aufgabe sollen verschiedene Fehlerberechnungen durchgeführt werden.

1.2.3. Zubehör

1 radioaktives Präparat,
1 komplette Zählrohrmeßanordnung.

1.2.4. Arbeitsanleitung

Die von einem Präparat erzeugte Zählrate z ergibt sich aus der Differenz

$$z = z_p - z_0,$$

wobei z_p die Zählrate einer Zählung *mit* Präparat und z_0 die Zählrate einer Zählung *ohne* Präparat ist.

Eine Zählung ohne Präparat ergibt den „Nullwert", der auch „Leerwert" oder „Nulleffekt" genannt wird (Impulse entstehen durch kosmische Strahlenteilchen, durch die Aktivität der Umgebung, durch innere Zählrohrstöreffekte).

Zur Ermittlung von z_p und z_0 müssen die Impulszahlen m_p und m_0 mit und ohne Präparat gemessen werden.

Im folgenden werden der Gang der Messung von m_p und die Ermittlung von z_p beschrieben (m_0 und z_0 sind dann nach dem gleichen Verfahren zu bestimmen).

Im Arbeitspunkt U_A des Zählrohres werden mit dem radioaktiven Präparat n_p Kontrollmessungen m_{pi} durchgeführt ($i = 1, 2, 3 \ldots n_p$).

Zu berechnen sind:

a) *das arithmetische Mittel* $\bar{m}_p := \frac{\sum_{i=1}^{n_p} m_{pi}}{n_p}$;

b) *der mittlere statistische Fehler der Einzelmessung:*

$$\sigma_{\text{exp}} = \pm \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{(n_p - 1)}};$$

v_i bedeutet die Abweichung jeder Einzelmessung vom arithmetischen Mittel

$$v_i = \bar{m}_p - m_{pi};$$

(Kontrolle! Die Summe über alle v_i muß nahezu Null sein.)

Für $n_p \gg 1$ erhält man für

$$\sigma_{\text{exp}} \approx \pm \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{n_p}};$$

c) *die Standardabweichung* (Erwartungswert):

$$\sigma_{\text{st}} = \pm \sqrt{\bar{m}_p};$$

d) *die Reinheitszahl:* $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{st}}$, die ein Maß für die statistische Reinheit der Messung ist;

e) *der mittlere statistische Fehler des Mittelwertes* $\bar{m}_p$

absolut:

$$\Delta \bar{m}_p = \pm \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{n_p(n_p - 1)}} = \pm \frac{\sigma_{\text{exp}}}{\sqrt{n_p}} \cong \frac{\sigma_{\text{st}}}{\sqrt{n_p}} \cong \sqrt{\frac{m_p}{n_p}}$$

oder relativ:

$$\frac{\Delta \bar{m}_p}{\bar{m}_p} \cdot 100(\%);$$

f) *die mittlere Zählrate* $\bar{z}_p$ für die in der Zeit t_p erfolgte Zählung mit dem Präparat ergibt sich aus:

$$\bar{z}_p = \frac{\bar{m}_p}{t_p}$$

und demzufolge

g) *der mittlere statistische Fehler des Mittelwertes der Zählrate* $\bar{z}_p$ absolut:

$$\Delta \bar{z}_p = \frac{\Delta \bar{m}_p}{t_p} \cong \sqrt{\frac{t_p \cdot \bar{z}_p}{t_p^2 \cdot n_p}} \cong \sqrt{\frac{\bar{z}_p}{t_p \cdot n_p}}$$

oder relativ:

$$\frac{\Delta \bar{z}_p}{\bar{z}_p} \cdot 100(\%) = \frac{\Delta \bar{m}_p/t_p}{\bar{m}_p/t_p} \cdot 100(\%) = \frac{\Delta \bar{m}_p}{\bar{m}_p} \cdot 100(\%);$$

h) *der Wert der Zählrate* für die Zählung mit dem Präparat wird dann:

$$z_p = (\bar{z}_p \pm \Delta \bar{z}_p) \text{ (Imp./min)}$$

oder

$$z_p = \bar{z}_p \text{ (Imp./min)} \pm \frac{\Delta \bar{z}_p}{\bar{z}_p} \cdot 100(\%).$$

Gleiches führe man zur Ermittlung der Zählrate z_0 durch;

i) sind z_p und z_0 auf diese Weise bestimmt, ergibt sich z aus:

$$\boxed{z = (\bar{z}_p - \bar{z}_0) \pm (\Delta \bar{z}_p + \Delta \bar{z}_0) \text{ [Imp./min]}};$$

j) *der* GAUSS*sche Fehler* von z wird aus der geometrischen Addition der absoluten Fehler gewonnen:

$$\Delta z = \pm \sqrt{\Delta \bar{z}_p^2 + \Delta \bar{z}_0^2} = \pm \sqrt{\frac{\bar{z}_p}{t_p n_p} + \frac{\bar{z}_0}{t_0 n_0}},$$

daraus läßt sich berechnen, daß für $n_p = n_0$ Δz am kleinsten ausfällt, wenn

$$\frac{t_0}{t_p} = \sqrt{\frac{\bar{z}_0}{\bar{z}_p}}, \quad \text{also} \quad t_0 = t_p \sqrt{\frac{\bar{z}_0}{\bar{z}_p}} \text{ ist;}$$

$$\text{z. B.} \quad t_p = 10 \text{ min}, \; \bar{z}_0 = 100 \text{ Imp./min},$$
$$\bar{z}_p = 10000 \text{ Imp./min},$$
$$t_0 = 10 \cdot \frac{10}{100} = 1 \text{ min}.$$

1.2.5. Beispiel

Verwendete Geräte:

Zählrohr VA-Z 112, Nr. 3021 (1140 Volt Arbeitsspannung),
Hochspannungsgerät (Institutseigenbau),
Duadischer Untersetzer I 830,
Voltmeter I 775 (1,5 kV Endausschlag),
Stoppuhr.

Als Präparat wurde ein einfaches Uranglas verwendet. Das Zählrohr war während der Messungen mit Bleiziegel abgeschirmt.

Vorbetrachtung: Es sollen die Meßzeiten für z_0 und z_p abgeschätzt werden, damit der GAUSSsche Fehler für z am kleinsten ausfällt:

$$z_p \approx 2000 \text{ Imp./min},$$

$$z_0 \approx 100 \text{ Imp./min},$$

$$\frac{t_0}{t_p} \approx \sqrt{\frac{100}{2000}},$$

$$\frac{t_0}{t_p} \approx 0{,}2.$$

Es werden also folgende Meßzeiten gewählt:

$$t_p = 10 \text{ min}, \quad t_0 = 2 \text{ min}.$$

Tabelle 2: Bestimmung der Zählrate mit Präparat (z_p)

Lfd. Nr.	t (min)	ZW A	E	Diff.	US	m	v_i	v_i^2
1	10	0000	0315	315	19	20179	− 73	5329
2	10	0316	0633	317	31	20319	+ 67	4489
3	10	0634	0947	313	44	20076	−176	30976
4	10	0948	1267	319	51	20467	+215	46225
5	10	1268	1585	317	34	20322	+ 70	4900
6	10	1586	1902	316	26	20250	− 2	4
7	10	1904	2220	316	33	20257	+ 5	25
8	10	2221	2538	317	54	20342	+ 90	8100
9	10	2539	2854	315	3	20163	− 89	7921
10	10	2854	3168	314	48	20144	−108	11664
					Σ:	202519	− 1	119633

Tabelle 3: Bestimmung der Zählrate ohne Präparat (z_0)

Lfd. Nr.	t (min)	ZW A	E	Diff.	US	m	v_i	v_i^2
1	2	0000	0003	3	20	212	+12	144
2	2	0003	0006	3	5	197	− 3	9
3	2	0007	0010	3	20	212	+12	144
4	2	0012	0015	3	10	202	+ 2	4
5	2	0016	0019	3	23	215	+15	225
6	2	0019	0022	3	23	215	+15	225
7	2	0023	0025	2	63	191	− 9	81
8	2	0026	0028	2	54	182	−18	324
9	2	0029	0031	2	48	176	−24	576
10	2	0032	0035	3	4	196	− 4	16
					Σ:	1998	− 2	1748

Tabelle 4: Fehlerberechnungen

	mit Präparat	ohne Präparat
1. arithmetisches Mittel	$\bar{m}_p = \frac{202519}{10} = 20251{,}9$ $\underline{\bar{m}_p = 20252}$	$\bar{m}_0 = \frac{1998}{10} = 199{,}8$ $\underline{\bar{m}_0 = 200}$
2. $v_i = \bar{m} - m_i$	siehe Meßtabelle (Tabelle 2) $(\Sigma v_i = -1)$	siehe Meßtabelle (Tabelle 3) $(\Sigma v_i = -2)$
3. $v_i^2 = (\bar{m} - m_1)^2$	siehe Meßtabelle (Tabelle 2) $(\Sigma v_i^2 = 119633)$	siehe Meßtabelle (Tabelle 3) $(\Sigma v_i^2 = 1748)$
4. $\sigma_{\exp} = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v_i^2}{n-1}}$	$\sigma_{\exp} = \pm \sqrt{\frac{119633}{9}} = \pm \sqrt{13293}$ $\underline{\sigma_{\exp} = \pm 115{,}3}$	$\sigma_{\exp} = \pm \sqrt{\frac{1748}{9}} = \pm \sqrt{194{,}2}$ $\underline{\sigma_{\exp} = \pm 13{,}9}$
5. $\sigma_{st} = \pm \sqrt{\bar{m}}$	$\sigma_{st} = \pm \sqrt{20252}$ $\underline{\sigma_{st} = \pm 142{,}3}$	$\sigma_{st} = \pm \sqrt{200}$ $\underline{\sigma_{st} = \pm 14{,}1}$
6. Reinheitszahl $\frac{\sigma_{\exp}}{\sigma_{st}}$	$\frac{115{,}3}{142{,}3} = \underline{0{,}81}$	$\frac{13{,}9}{14{,}1} = \underline{0{,}99}$
7. $\Delta \bar{m} = \pm \frac{\sigma_{\exp}}{\sqrt{n}}$ $\frac{\Delta \bar{m}}{\bar{m}} \cdot 100\,\%$ Näherung: $\Delta \bar{m} \approx \frac{\sigma_{st}}{\sqrt{n}}$	$\Delta \bar{m} = \pm \frac{115{,}3}{\sqrt{10}} = \pm \underline{36{,}5}$ $\frac{36{,}5}{20252} \cdot 100\,\% = \underline{0{,}18\,\%}$ $\Delta \bar{m} \approx \frac{142{,}3}{\sqrt{10}} \approx \underline{45{,}1}$	$\Delta \bar{m} = \pm \frac{13{,}9}{\sqrt{10}} = \pm \underline{4{,}4}$ $\frac{4{,}4}{200} \cdot 100\,\% = \underline{2{,}2\,\%}$ $\Delta \bar{m} \approx \frac{14{,}1}{\sqrt{10}} \approx \underline{4{,}5}$
8. $\bar{z} = \frac{\bar{m}}{t}$	$\underline{z_p = 2025 \text{ Imp./min}}$	$\underline{z_0 = 100 \text{ Imp./min}}$
9. $\Delta \bar{z} = \frac{\Delta \bar{m}}{t}$	$\Delta \bar{z}_p = \frac{36{,}5}{10} = 3{,}65$ $\underline{\Delta \bar{z}_p = \pm 3{,}7}$	$\Delta \bar{z}_0 = \frac{4{,}4}{2} = 2{,}2$ $\underline{\Delta \bar{z}_0 = \pm 2{,}2}$
Näherung: $\Delta \bar{z} \approx \sqrt{\frac{\bar{z}}{t \cdot n}}$	$\Delta \bar{z}_p \approx \sqrt{\frac{2025}{10 \cdot 10}} \approx \sqrt{20{,}25}$ $\underline{\Delta \bar{z}_p \approx 4{,}7}$	$\Delta \bar{z}_0 \approx \sqrt{\frac{100}{10 \cdot 2}} \approx \sqrt{5}$ $\underline{\Delta \bar{z}_0 \approx 2{,}2}$

	mit Präparat	ohne Präparat
10. $\frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}} \cdot 100\%$	$\underline{0{,}18\%}$ (siehe 7)	$\underline{2{,}2\%}$ (siehe 7)
Näherung zu 1.	$\frac{4{,}7}{2025} \cdot 100\% = \underline{0{,}23\%}$	$\frac{2{,}2}{100} \cdot 100\% = \underline{2{,}2\%}$
11. $\bar{z} = (\bar{z} \pm \Delta z) \frac{\text{Imp.}}{\text{min}}$	$\bar{z}_p = (2025 \pm 4)$ Imp./min	$\bar{z}_0 = (100 \pm 2)$ Imp./min
$\bar{z} = \bar{z} \frac{\text{Imp.}}{\text{min}} \pm \frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}} \cdot 100\%$	$\bar{z}_p = 2025$ Imp./min $\pm\, 0{,}2\%$	$\bar{z}_0 = 100$ Imp./min $\pm\, 2\%$

12. Zählrate:

$$z = \bar{z}_p - \bar{z}_0$$
$$z = 2025 - 100$$
$$\underline{z = 1925 \text{ Imp./min}}.$$

13. GAUSSscher Fehler:

$$\Delta z = \pm \sqrt{\Delta \bar{z}_p^2 + \Delta \bar{z}_0^2}$$
$$\Delta z = \pm \sqrt{3{,}7^2 + 2{,}2^2} = \pm \sqrt{13{,}69 + 4{,}84}$$
$$\Delta z = \pm \sqrt{18{,}53} = \pm 4{,}3$$
$$\underline{\Delta z = \pm 4{,}3};$$

Näherung:

$$\Delta z = \pm \sqrt{4{,}7^2 + 2{,}2^2} = \pm \sqrt{22{,}09 + 4{,}84}$$
$$\Delta z = \pm \sqrt{26{,}93} = \underline{\pm 5{,}2}$$

Ergebnis: $\underline{z = (1925 \pm 4) \text{ Imp./min}}.$

Anmerkung: Die zum Teil erheblichen Abweichungen zwischen exakt und genähert berechneten Werten in der Spalte „mit Präparat" sind auf die Reinheitszahl von 0,81 zurückzuführen!

1.3. Aufgabe

Prüfung einer Zählrohrmessung auf statistische Reinheit

1.3.1. Aufgabenstellung

Eine Zählrohrmessung ist auf „statistische Reinheit" zu prüfen.

1.3.2. Grundlagen [3], [9], [10], [11]

Die Emission von Teilchen eines radioaktiven Präparates erfolgt bekanntlich nicht in regelmäßigen Zeitabständen, sondern ist statistischen Schwankungen

unterworfen. Die durchschnittliche relative Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert, also die statistische Schwankung, wird um so größer, je aktivitätsärmer das radioaktive Präparat ist. Große Abweichungen vom Mittelwert treten dabei mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf als kleinere. Der wahre Mittelwert, der mit Sicherheit durch keine statistische Schwankung beeinflußt wird, kann erst nach Beobachtung einer sehr großen Anzahl von Einzelereignissen ermittelt werden; das bedeutet für Präparate schwacher Aktivität sehr lange Meßzeiten.

Da die Emission der radioaktiven Teilchen statistischen Schwankungen unterliegt, gehorchen die Meßwerte einer Aktivitätsmessung der POISSON-Verteilung, nach welcher

$$W_m = \left(\frac{N t}{m!}\right)^m \cdot e^{-Nt}$$

ist, wobei W_m die Wahrscheinlichkeit ist, daß eine bestimmte Impulszahl „m" gezählt wird und N die mittlere oder zu erwartende Zählrate in Impulsen pro sec und t die Zähldauer bedeuten. Im Mittel werden also $\bar{m} = Nt$ Impulse in t sec gezählt; die Einzelmessung weicht jedoch vom Mittelwert, d. h. dem zu erwartenden Wert $\bar{m}$, ab.

Für größere Aktivitäten (höhere Impulszahlen!) kann die POISSON-Verteilung mit guter Annäherung durch die bekannte GAUSSsche Fehlerkurve ersetzt werden, dann gilt

$$W(v) = \frac{1}{\sqrt{2\,Nt}} \cdot e^{-v^2/2\,Nt}.$$

Hierbei ist $W(v)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmter v-Wert vorkommt, wenn v der Fehler einer Einzelmessung ist ($v = m - \bar{m}$).

Für eine normale Verteilung ist die Standardabweichung gegeben:

$$\sigma = \sqrt{\bar{m}} = \sqrt{Nt}.$$

Sie ist ein Maß für die Breite und bedeutet, daß 95,4% aller Meßwerte im Bereich zwischen $\bar{m} + 2\,\sigma$ und $\bar{m} - 2\,\sigma$ liegen.

Während die Meßwerte einer Aktivitätsmessung den oben genannten Verteilungsfunktionen folgen, tun dies Schwankungen, hervorgerufen durch apparative Störungen, nicht. Wegen der statistischen Schwankungen der Meßwerte einer Zählrohrmessung lassen sich jedoch apparative Mängel (z. B. schlecht gewordenes Zählrohr) nicht ohne weiteres erkennen. Man erhält dann eine verbreiterte GAUSS-Verteilung, die durch eine systematische Abweichung der gemessenen Werte zustande kommt.

Man kann jedoch nach einer besonderen Methode sehr leicht prüfen, ob die aus den Messungen erhaltene Verteilungskurve eine reine GAUSS-Kurve gibt, oder ob systematische Meßfehler, hervorgerufen durch eine nicht einwandfreie Zählanordnung, zu Abweichungen von der normalen GAUSS-Verteilung führen. Hierzu verwendet man am besten das integrale Wahrscheinlichkeitspapier nach BECKEL. Bei diesem erscheinen Verteilungen, die der integralen GAUSS-Kurve $\int W(v)\,dv$ folgen, als gerade Linien. Jede Abweichung macht sich sofort bemerkbar.

In dieser Aufgabe soll nach der beschriebenen Methode eine Zählrohrmessung auf „statistische Reinheit“ geprüft werden.

1.3.3. Zubehör

1 radioaktives Präparat,
1 komplette Zählrohrmeßanordnung.

1.3.4. Arbeitsanleitung

Ein radioaktives Präparat wird zur Erhöhung der Impulszahl m in die Nähe des Zählrohres gebracht. Der Nullwert braucht bei diesen Messungen nicht abgezogen zu werden, weil die den Nulleffekt verursachenden Entladungen im Zählrohr gleichfalls in statistischer zeitlicher Folge erscheinen.

Alsdann wird die Impulszahl m in n Einzelmessungen bestimmt. (Bei einer Impulszahl von 2000 Impulsen genügen 100 Einzelmessungen.)

Aus diesen Messungen sind zu entnehmen:

a) der arithmetische Mittelwert

$$\overline{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i}{n},$$

b) das Intervall zwischen der größten und der kleinsten Impulszahl; [dieses ist so in k Intervalle (Klassen) einzuteilen, daß der kleinste Meßwert in die 1. Klasse und der größte Meßwert in die letzte Klasse fällt. Man zähle ab, wieviel Messungen (Häufigkeit H) jeweils im Bereich der einzelnen Klassen liegen, und gebe die Zahl in % von der insgesamt durchgeführten Meßzahl n an.]

c) die Häufigkeitssumme für die k Klassen. [Die Häufigkeitssumme einer k-ten Klasse ist die Summe der Häufigkeiten der Messungen in allen vorangegangenen Klassen einschließlich der k-ten. Die Häufigkeitssumme der k-ten Klasse muß definitionsgemäß 100% betragen.]

Die Auswertung der Messung wird auf Wahrscheinlichkeitspapier vorgenommen. Die Abszisse ist auf diesem Papier linear geteilt und die Ordinate nach dem Gaussschen Fehlerintegral so, daß die integrale Glockenkurve in kartesischen Koordinaten in dieser Teilung eine Gerade ergibt.

Die Klassen werden auf der Abszissenachse, die dazugehörigen Häufigkeitssummen auf der Ordinatenachse eingetragen.

Die Einteilung auf der Abszissenachse muß dabei so vorgenommen werden, daß $\overline{m}$ etwa in der Mitte des Bogens liegt und größter und kleinster Meßwert sowie $\overline{m} - 2\sqrt{\overline{m}}$ und $\overline{m} + 2\sqrt{m}$ aufgetragen werden können.

Die gemessene Kurve erhält man, indem man die Häufigkeitssummen der einzelnen Klassen jeweils über dem *größten Wert* der Klasse abträgt.

Aus dem experimentell ermittelten Mittelwert $\overline{m}$ läßt sich eine *theoretische Gerade* konstruieren, wie sie bei einer reinen statistischen Verteilung der Meßwerte (theoretische Gauss-Verteilung) vorliegen würde.

Die theoretische Gerade erhält man, indem man

$\bar{m}$ bei 50% $\sum H$,

$\bar{m} - 2\sqrt{\bar{m}}$ bei 2,4% $\sum H$ und

$\bar{m} + 2\sqrt{\bar{m}}$ bei 97,6% $\sum H$

aufträgt und die 3 Punkte miteinander verbindet.

Man berechne die Abweichungen der experimentell ermittelten Werte von den theoretischen bei $\bar{m} - 2\sqrt{\bar{m}}$ und $\bar{m} + 2\sqrt{\bar{m}}$; betragen diese nicht mehr als 7%, so ist bei 100 Meßwerten die Messung noch mit statistisch rein zu bezeichnen.

(Nach GAUSS hat σ_{exp} selbst einen mittleren Fehler von $\pm \frac{100}{\sqrt{2n-1}}$ %.)

1.3.5. Beispiel

Verwendete Geräte:

Zählrohr VA-Z 112, Nr. 3021,
Hochspannungsgerät (Institutsbau),
Voltmeter I 775 (1,5 kV Endausschlag),
64fach-Untersetzer I 830 (Institutsbau).

Als Präparat wurde ein einfaches Uranglas verwendet. Die Arbeitsspannung des Zählrohres betrug 1140 Volt.

Anmerkung: Das Zählrohr wurde durch Bleiziegel vor störender Umgebungsstrahlung geschützt.

Jede Zählung erfolgte 1 Minute lang.

Auswertung:

$$\sum_{i=1}^{100} m_i = \sum_{i=1}^{100} z_i = 194770$$

$$\bar{m} = \frac{194770}{100} = 1947{,}70$$

$$\bar{m} \cong 1948$$

$$\sqrt{\bar{m}} = 44{,}13 \cong 44$$

$$\bar{m} - 2\sqrt{\bar{m}} = 1860$$

$$\bar{m} + 2\sqrt{\bar{m}} = 2036$$

Kleinster Meßwert: 1857
Größter Meßwert: 2059

Zur Verfügung steht ein Intervall von 202 Impulsen. Dieses Intervall wird zweckmäßigerweise in 10 Teilintervalle von je 21 Impulsen eingeteilt.

Tabelle 5: Meßprotokoll

V E	Diff.	US	z (Imp./min)	Klasse	Lfd. Nr.	ZW A	ZW E	Diff.	US	z (Imp./min)
0030	30	45	1965	6	51	1572	1601	29	50	1906
0061	30	19	1939	5	52	1602	1632	30	1	1921
0091	30	49	1969	6	53	1635	1665	30	48	1968
0123	31	18	2002	8	54	1666	1695	29	34	1890
0152	29	4	1860	1	55	1696	1725	29	24	1880
0184	30	21	1941	5	56	1725	1755	30	4	1924
0216	31	33	2017	8	57	1755	1785	30	17	1937
0247	30	32	1952	5	58	1785	1815	30	46	1966
0278	29	62	1918	4	59	1816	1847	31	41	2025
0309	30	28	1958	6	60	1848	1879	31	16	2000
0340	29	61	1917	4	61	1879	1909	30	27	1947
0370	29	26	1882	2	62	1909	1940	31	35	2019
0400	29	43	1899	3	63	1941	1970	29	49	1905
0431	30	44	1964	6	64	1971	2001	30	53	1973
0463	30	35	1955	6	65	2002	2032	30	34	1954
0495	30	32	1952	5	66	2033	2063	30	45	1965
0525	29	48	1904	3	67	2128	2157	29	49	1905
0555	29	52	1908	3	68	2158	2188	30	57	1977
0586	29	35	1891	2	69	2190	2220	30	28	1948
0619	30	57	1977	7	70	2222	2252	30	9	1929
0650	30	13	1933	4	71	2252	2282	29	60	1916
0680	30	15	1935	5	72	2282	2311	29	1	1857
0710	30	8	1928	4	73	2311	2341	30	19	1939
0742	30	46	1966	6	74	2341	2371	30	8	1928
0772	29	39	1895	3	75	2371	2400	29	44	1900
0834	29	56	1912	3	76	2401	2430	29	5	1861
0865	30	14	1934	5	77	2430	2461	31	11	1995
0895	29	47	1903	3	78	2461	2492	31	25	2009
0926	30	21	1951	5	79	2492	2523	31	9	1993
0957	30	49	1969	6	80	2523	2553	30	62	1982
0989	30	43	1963	6	81	2554	2584	30	37	1957
1020	30	20	1940	5	82	2585	2616	31	39	2023
1050	30	25	1945	5	83	2617	2647	30	24	1944
1080	30	53	1973	6	84	2649	2680	31	18	2002
1113	32	00	2048	10	85	2680	2712	32	11	2059
1143	30	8	1928	4	86	2713	2743	30	56	1976
1174	30	23	1943	5	87	2744	2774	30	16	1936
1204	29	35	1891	2	88	2774	2805	31	00	1984
1236	31	29	2013	8	89	2805	2835	30	58	1978
1266	30	7	1927	4	90	2836	2866	30	12	1932
1296	30	10	1930	4	91	2866	2896	30	35	1955
1326	30	4	1924	4	92	2898	2928	30	61	1981
1357	31	15	1999	8	93	2929	2959	30	38	1958
1388	30	40	1960	6	94	2961	2991	30	40	1960
1419	30	31	1951	5	95	2992	3022	30	45	1965
1450	30	44	1964	6	96	3023	3053	30	46	1966
1481	30	23	1943	5	97	3055	3085	30	24	1944
1511	30	46	1966	6	98	3086	3116	30	52	1972
1541	29	53	1919	4	99	3117	3147	30	1	1921
1571	29	14	1870	1	100	3151	3181	30	25	1945

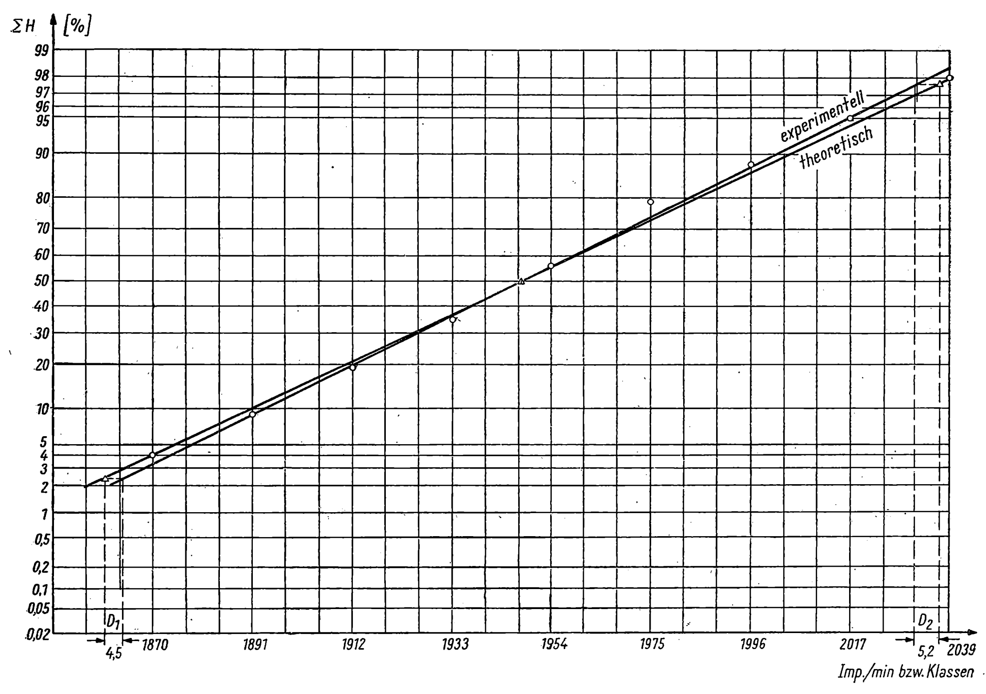


Abb. 4. Prüfung einer Zählrohrmessung auf „statistische Reinheit"

Tabelle 6: Klasseneinteilung und Häufigkeitssummen

Klassen Nr.	Klassengrenzen untere	obere	Häufigkeit H	Häufigkeit H (%)	Häufigkeitssumme ΣH (%)
1	1850	1870	4	4	4
2	1871	1891	5	5	9
3	1892	1912	10	10	19
4	1913	1933	16	16	35
5	1934	1954	21	21	56
6	1955	1975	23	23	79
7	1976	1996	9	9	88
8	1997	2017	7	7	95
9	2018	2038	3	3	98
10	2039	2059	2	2	100

Ergebnis: Aus der graphischen Darstellung Abb. 4 werden folgende Abweichungen entnommen:

$$D_1 = 4{,}5\ \text{Imp./min} \quad \text{bei} \quad \bar{m} - 2\sqrt{\bar{m}}$$
$$D_2 = 5{,}2\ \text{Imp./min} \quad \text{bei} \quad \bar{m} + 2\sqrt{\bar{m}}.$$

Daraus folgt:

2,4 ‰ Abweichung bei $\bar{m} - 2\sqrt{\bar{m}}$

2,6 ‰ Abweichung bei $\bar{m} + 2\sqrt{\bar{m}}$.

Die Messung ist als „statistisch rein" zu bezeichnen!

1.4. Aufgabe

Bestimmung der relativen Längsempfindlichkeit eines zylindrischen Geiger-Müller-Zählrohres

1.4.1. Aufgabenstellung

Ein zylindrisches Geiger-Müller-Zählrohr ist in bezug auf seine relative Längsempfindlichkeit für β- oder γ-Strahlung zu prüfen.

1.4.2. Grundlagen

Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres hängt von der Energie der Strahlung, dem Material der Zählrohrwand, der Gasfüllung, der angelegten Spannung und der Einstrahlstelle ab.

Eine in allen Teilen des Zählrohres gleichmäßige Ansprechwahrscheinlichkeit für Strahlung setzt u. a. voraus, daß Zähldraht und Zählrohrmantel vollkommen homogen sind und über das ganze Zählrohr gesehen zwischen Zähldraht und Zählrohrmantel gleichmäßige elektrische Feldverteilung vorliegt. An den Zählrohrenden treten mitunter Feldverzerrungen auf, die zu einer verminderten Zählrohrempfindlichkeit führen können. Auch die Querempfindlichkeit eines zylindrischen Zählrohres ist nicht über den ganzen Querschnitt des Zählrohres gleich. So zeigt z. B. Abb. 5, daß die in der Zählrohrwand zurückgelegte Strecke eines γ-Quants in allen 3 Fällen verschieden lang ist. Hierdurch ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Sekundärelektronen (durch Photoeffekt + Compton-Effekt + Paarbildungseffekt) verschieden groß; das bedeutet in allen 3 Fällen verschiedene Ansprechwahrscheinlichkeiten des Zählrohres für γ-Strahlung.

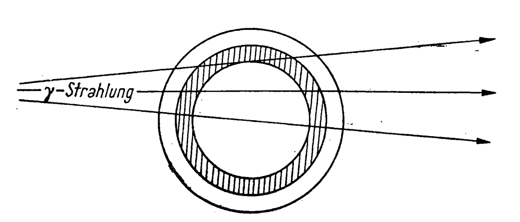


Abb. 5. Zylindrisches Zählrohr im Querschnitt. Schraffierte Fläche: Innere Zählrohrwandung, aus welcher Sekundärelektronen das Zählrohrinnere gerade noch erreichen

Auch Glockenzählrohre zeigen am Rande des Eintrittsfensters einen weniger empfindlichen Bereich, weil die Strecke der an dieser Stelle einfallenden ionisierenden β-Strahlen zu kurz und das elektrische Feld zu klein ist.

um die zur Registrierung des Teilchens notwendige Ionisierung in jedem Falle aufzubringen.

Man kann ein Zählrohr auf seine in allen Teilen herrschende relative Empfindlichkeit leicht prüfen, wenn man mit einem sehr gut ausgeblendeten Strahl auf das Zählrohr an verschiedenen Stellen einstrahlt und die gemessenen Zählraten miteinander vergleicht.

1.4.3. Zubehör

1 radioaktive β- oder γ-Strahlenquelle,
1 Blendenvorrichtung,
1 komplette Zählanordnung mit einem zylindrischen GEIGER-MÜLLER-Zählrohr.

1.4.4. Arbeitsanleitung

Mit einer geeigneten Bleiblendenvorrichtung wird ein γ-Strahlbündel fein ausgeblendet (feine Lochblende, langer Kanal, starkes Präparat [etwa 100 μc]) und mit diesem ausgeblendeten Strahl ein GEIGER-MÜLLER-Zählrohr in der Längsrichtung abgetastet. Bei Verwendung eines reinen β-Strahlers ist die Ausblendung leichter zu erreichen. Die Zählraten (Leerwert abziehen!)

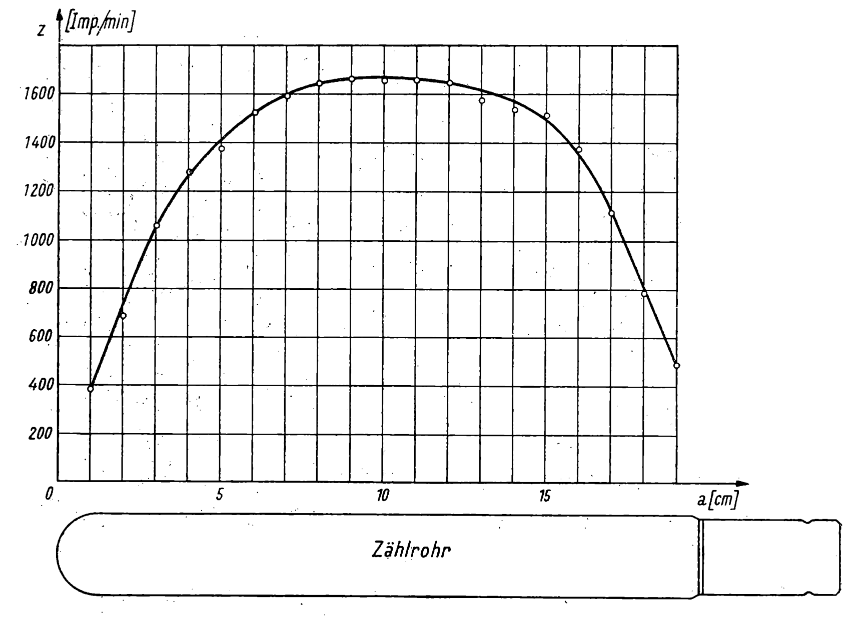


Abb. 6. Längsempfindlichkeit eines zylindrischen GEIGER-MÜLLER-Zählrohres für ^{60}Co-γ-Strahlung

sind in Abhängigkeit von der getroffenen Stelle des Zählrohres graphisch aufzutragen. Der Verlauf der erhaltenen relativen Empfindlichkeitskurve ist zu diskutieren.

1.4.5. Beispiel

Das Zählrohr Typ TD 100 Nr. 946 wurde mit einem ^{60}Co-Präparat (80 μc) in einer Bleiblendenvorrichtung auf seine relative Längsempfindlichkeit für ^{60}Co-γ-Strahlen untersucht. Die angegebenen Entfernungen *a* (cm) sind von der Spitze des Zählrohres aus gerechnet.

Tabelle 7: Meßprotokoll

a (cm)	*t* (min)	*ZW* *A*	*ZW* *E*	*m* (Imp.)	$z\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{min}}\right)$	$z - z_0$
1	16	110000	122370	12370	773	389
2	11	120000	131795	11795	1072	688
3	10	130000	144450	14450	1445	1061
4	11	140000	158296	18296	1663	1279
5	10	150000	167565	17565	1757	1373
6	10	160000	179029	19029	1903	1519
7	10	170000	189727	19727	1973	1589
8	10	180000	200333	20333	2033	1649
9	11	200000	222475	22475	2045	1661
10	10	220000	240339	20339	2034	1650
11	10	240000	260357	20357	2036	1652
12	11	260000	282285	22285	2026	1642
13	10	280000	299552	19552	1955	1571
14	11	290000	311143	21143	1922	1538
15	10	310000	328972	18972	1897	1513
16	10	320000	337595	17595	1760	1376
17	11	330000	346375	16375	1489	1105
18	10	340000	351563	11563	1156	772
19	11	350000	359607	9607	874	490
Nulleffekt	25	350000	359594	9594	384	

Abb. 6 zeigt, daß die Empfindlichkeit des untersuchten Zählrohres nach beiden Enden zu abnimmt.

Literatur

[1] KMENT, V., und A. KUHN, Das GEIGER-MÜLLER-Zählrohr, Leipzig 1953.
[2] FÜNFER, E., und H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Karlsruhe 1954.
[3] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952.
[4] WEISS, C. F., in G. HERTZ, Grundlagen und Arbeitsmethoden der Kernphysik, Berlin 1957.
[5] KORFF, S. A., Electron and Nuclear Counters, New York 1946.
[6] CURRAN, S. C., und J. D. CRAGGS, Counting Tubes, Butherworth, London 1949.
[7] GEIGER, H., und W. MÜLLER, Das Elektronenzählrohr, Phys. Z. *29*, 839, 1928.
[8] TROST, A., Über Zählrohre mit Dampfzusatz, Z. Phys. *105*, 399, 1937.
[9] BAULE, B., Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs, Bd. II, Leipzig 1948.
[10] RIEDEL, O., Nucleonics *12*, 64, 1954.
[11] PLUMMER, H. C., „Probability and Frequency", Macmillan Co., London 1940.

2. GRUPPE
METHODEN DER TOTZEITBESTIMMUNG UND TOTZEITKORREKTUREN

Einführung [1], [2], [3]: Wird ein GEIGER-MÜLLER-Zählrohr z. B. durch ein radioaktives Teilchen zum Zeitpunkt τ_0 gezündet, so sinkt die Spannung am Zählrohr ab. Die Zählrohrentladung führt zur Ausbildung einer positiven

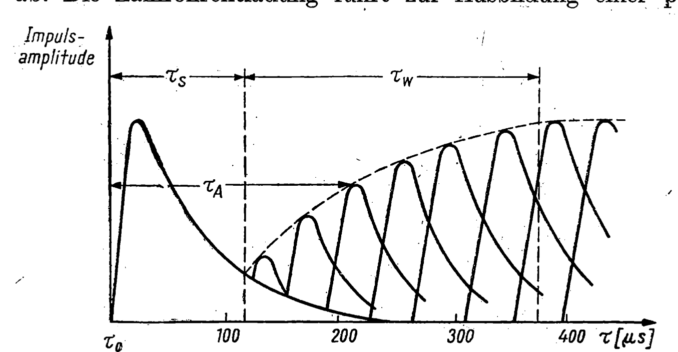


Abb. 7. Impulsamplituden-Verlauf vom Zeitpunkt τ_0 der Zündung eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres an gerechnet

Raumladungswolke um den Zähldraht. Im Raum zwischen dieser Ladungswolke und dem Zähldraht wird das elektrische Feld soweit herabgesetzt, daß neu ankommende ionisierende Teilchen keine Lawinen bilden können. Das Zählrohr ist für eine gewisse Zeit, der Sperrzeit oder Totzeit τ_S (Abb. 7) (ungefähr 200 μ sec), für den Nachweis weiterer Strahlen unempfindlich. Erst wenn der Raumladungsmantel eine bestimmte Strecke nach außen abgewandert ist, nimmt die Feldstärke wieder den Wert an, der der Einsatzspannung des Zählrohres entspricht. Das Zählrohr kann nach dieser Zeit τ_S wieder gezündet werden. Die Impulsamplituden sind jedoch zunächst noch klein. Erst nach Erreichen der normalen Feldstärke an der Anodenoberfläche wird die normale Impulsamplitude wieder erreicht. Das Zeitintervall τ_W zwischen der Wiederzündung der Entladung und der Wiederherstellung der normalen Feldstärke wird Wiedererholungszeit (engl.: recovery time) genannt. Um einen Verstärker zum Ansprechen zu bringen, ist eine Mindestamplitude notwendig. Das Zeitintervall zwischen der Zündung und dem Zeitpunkt, zu welchem diese Mindestamplitude U_{min} erreicht ist, wird Auflösungszeit τ_A (engl.: resolving time) genannt.

Die Auflösungszeit τ_A ist etwas länger als die Sperrzeit, fällt jedoch bei Verwendung empfindlicher Verstärker nahezu mit der Totzeit des Zählrohres zusammen.

In der Praxis interessiert hauptsächlich das Auflösungsvermögen der gesamten Meßanordnung.

Die Auflösungszeit im elektronischen Verstärker ist selten größer als 5 μs.

Schließlich können noch Verluste von Zählrohrimpulsen in der Ausgangsstufe und im mechanischen Zählwerk auftreten, die aber bei Verwendung eines Untersetzergerätes weitestgehend reduziert sind.

Im allgemeinen ist also das Auflösungsvermögen einer Zählrohranordnung durch die Sperrzeit oder Totzeit des Zählrohres gegeben.

(Es gibt allerdings auch Zählanordnungen [z. B. Szintillationszähler], bei denen das Auflösungsvermögen des Verstärkerteiles das Gesamtauflösungsvermögen bestimmt.)

Ist die Totzeit τ eines Zählrohres bekannt und bestimmend für das Auflösungsvermögen der gesamten Zählrohrmeßanordnung, so kann aus jeder gemessenen Zählrate z die wahre Zählrate z_w berechnet werden. Der Korrekturfaktor $g_\tau = \frac{z_w}{z}$ ist dabei eine von z abhängige Größe, und zwar gilt:

$$g_\tau = \frac{z_w}{z} = \frac{1}{1 - z\tau}.$$

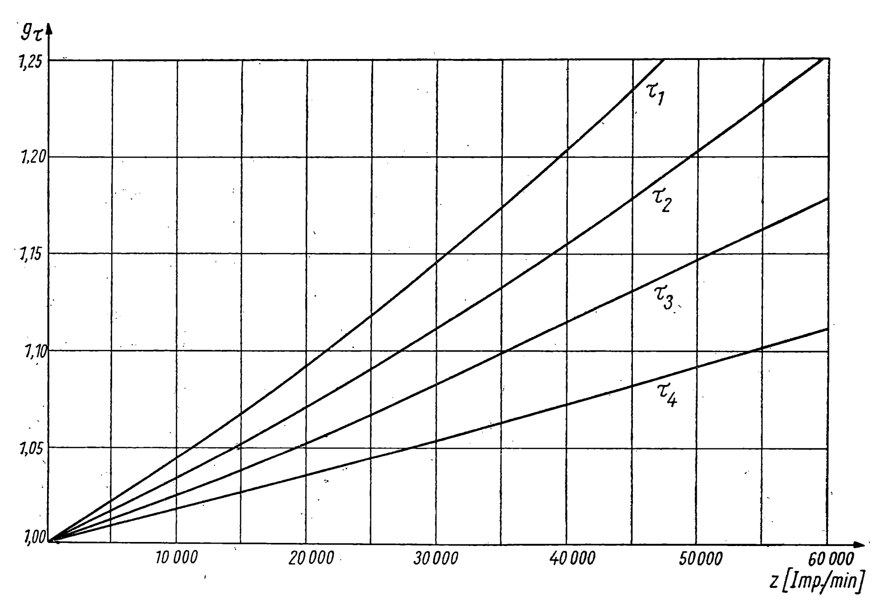


Abb. 8. Totzeitkorrekturen $g_\tau = \frac{1}{1 - z\tau} = f(z)$ für 4 verschiedene Auflösungsvermögen $\tau_1 = 250\,\mu$s; $\tau_2 = 200\,\mu$s; $\tau_3 = 150\,\mu$s; $\tau_4 = 10\,\mu$s

Werden z Teilchen pro Zeiteinheit gezählt, so beträgt die totale Unempfindlichkeitsdauer während dieser Zeit $z\tau$; für den Verlust an Zählimpulsen erhält man somit

$$z_w - z = z_w \cdot z\tau$$

$$1 - \frac{z}{z_w} = z\tau$$

$$1 - z\tau = \frac{z}{z_w}$$

$$\frac{z_w}{z} = \frac{1}{1 - z\tau}.$$

Für Zählrohre mit verschiedenen Auflösungsvermögen τ sind zur Korrektur verschiedene Korrekturgeraden $g_\tau = \frac{1}{1 - z\tau}$ zu verwenden.

Abb. 8 zeigt eine Schar von 4 Korrekturgeraden für 4 verschiedene Auflösungsvermögen.

2.1. Aufgabe
Die Methode nach STEVER

2.1.1. Aufgabenstellung

Die Totzeit eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres ist nach der Methode von STEVER zu bestimmen.

2.1.2. Grundlagen

Nach der Methode von STEVER [4] läßt sich die Totzeit eines selbstlöschenden Zählrohres direkt auf einem Oszillographenschirm ablesen. Die Zählrohrimpulse werden zur Auslösung der Zeitlinie eines Impulsoszillographen verwendet, während sie gleichzeitig dem zweiten Plattenpaar des Oszillographen zur Impulsamplitudenregistrierung zugeführt werden. — Der erste ankommende Impuls löst die Zeitlinie aus und wird gleichzeitig vom Beginn der Zeitlinie an registriert. Während des weiteren Ablaufes der Zeitlinie erscheint auf ihr innerhalb der Totzeit des Zählrohres kein Impuls; erst nach Ende der Totzeit τ_S (Abb. 7) werden neue Impulse sichtbar. Man erhält auf dem Oszillographenschirm ein Bild der Abb. 7. Bei Verwendung eines Zeitmarkengebers kann man die Totzeit direkt auf dem Oszillographenschirm ablesen.

2.1.3. Zubehör

1 komplette Meßanordnung,
1 radioaktives Präparat,
1 Normaloszillograph,
1 Impulsoszillograph.

2.1.4. Arbeitsanleitung

Ein Geiger-Müller-Zählrohr muß auf seine Arbeitsspannung geprüft werden und eine hohe Teilchenzahl (radioaktives Präparat in die Nähe bringen) registrieren. Sodann wird das Zählrohr in der von Stever angegebenen Weise an den Impulsoszillographen geschaltet und mit Hilfe eines geeigneten Zeitmarkengebers die Totzeit auf dem Oszillographenschirm abgelesen. Die Impulse können außerdem zur Beobachtung einem Normaloszillographen zugeführt werden. Da das Auflösungsvermögen der Zählrohre in der Größenordnung von 200 μs liegt, ist es zweckmäßig, mit einem Zeitmarkengeber von etwa 20 μs zu arbeiten.

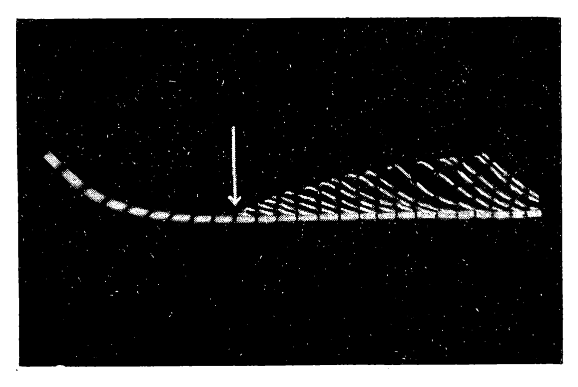


Abb. 9. Photographische Aufnahme des Oszillographenbildes zur Totzeitbestimmung eines Geiger-Müller-Zählrohres

Der Korrekturfaktor g_τ ist für verschiedene Zählraten (2500 ··· 30000 Imp. pro min) zu berechnen und die Korrekturgerade $g_\tau = f(z)$ auf Millimeterpapier zu zeichnen.

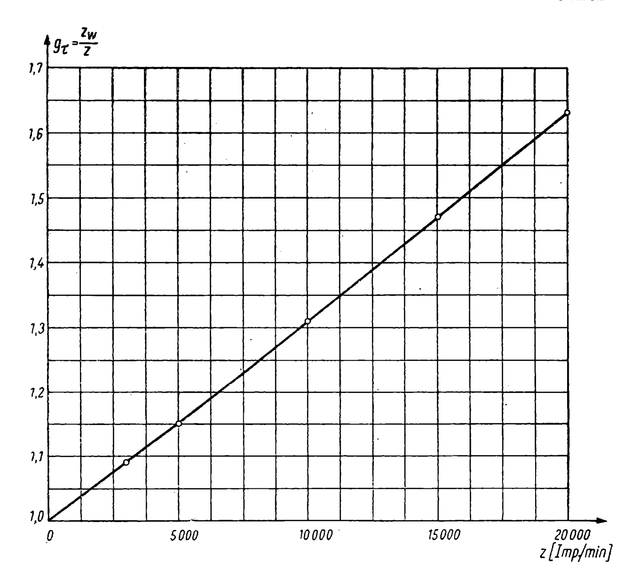


Abb. 10. Berechnete Korrekturgerade $g_\tau = f(z)$ für $\tau = 180\ \mu$s

2.1.5. Beispiel

Verwendet wurde ein Geiger-Müller-Zählrohr.

Abb. 9 zeigt die photographische Aufnahme des Oszillographenbildes. Man zählt sehr deutlich ab, daß nach 9 Zeitmarken die ersten Impulse erscheinen.

Das Zählrohr hat also ein Auflösungsvermögen von 180 μs.

Abb. 10 gibt die berechnete Korrekturgerade $g_\tau = f(z)$ wieder.

2.2. Aufgabe
Die Zwei-Präparate-Methode

2.2.1. Aufgabenstellung

Die Totzeit eines Geiger-Müller-Zählrohres ist nach der Zwei-Präparate-Methode zu bestimmen. Totzeitkorrekturfaktoren g_τ und die Zählverluste sind für die gemessenen Zählraten zu berechnen.

2.2.2. Grundlagen

Bei Bestimmung der Totzeit τ nach der Zwei-Präparate-Methode [5] wird die Summe der Zählraten der gemessenen Präparate $(z_1 + z_2)$ mit der Zählrate verglichen, die man erhält, wenn beide Präparate *gleichzeitig* auf das Zählrohr einwirken (z_{12}). Wegen des Auftretens von Zählverlusten bei erhöhter Teilchenzahl infolge der Totzeit ergibt sich eine Differenz:

$$z_1 + z_2 > z_{12} + z_0 .$$

Die Totzeit τ läßt sich aus den gemessenen Zählraten (Angabe in Imp./sec wegen τ (sec)) ermitteln.

Für die wahren Zählraten gilt:

$$z_{1w} + z_{2w} = z_{12w} + z_0$$

(Index w bedeutet wahre Zählrate, z_0 = Nullwert) oder unter Verwendung der auf S. 40 abgeleiteten Beziehung

$$\frac{z_w}{z} = \frac{1}{1 - z\tau}$$

$$\frac{z_1}{1 - z_1\tau} + \frac{z_2}{1 - z_2\tau} = \frac{z_{12}}{1 - z_{12}\tau} + \frac{z_0}{1 - z_0\tau} .$$

Auflösung dieser quadratischen Gleichung nach τ führt zu:

$$\tau = \frac{z_1 + z_2 - z_{12} - z_0}{2(z_1 - z_0)(z_2 - z_0)} \left[1 + \frac{z_1 + z_2 - z_{12} - z_0}{2 \cdot 2(z_1 - z_0)(z_2 - z_0)} (z_{12} - 3z_0)\right].$$

Zur Bestimmung von τ wird jedoch die vereinfachte Beziehung verwendet

$$\tau = \frac{z_1 + z_2 - z_{12} - z_0}{z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2}.$$

Da der Zähler eine Differenz von zwei nahezu gleichen Zahlenwerten darstellt ($z_1 + z_2 - z_0 \cong z_{12}$), müssen die Zählraten mit besonders großer Genauigkeit gemessen werden.

Zu beachten bleibt, daß diese Methode der Totzeitbestimmung nur begrenzt anwendbar ist. Sie setzt voraus, daß die Totzeit unabhängig von der Zählrate konstant bleibt $[z_w - z = z_w (z \cdot \tau)]$. Werden die Zählraten zu hoch, so ist dies nicht mehr der Fall; die mittlere Totzeit wird kleiner, weil die einzelnen Impulse sich nicht mehr voll ausbilden können. Es wird angegeben [3], daß die Zwei-Präparate-Methode zur Totzeitbestimmung von Zählraten und die sich hieraus ergebenden Korrekturen nur bei Zählverlusten von höchstens 10 % anzuwenden sind. — Dies gilt natürlich nicht für die Gesamtkorrekturbestimmungen.

2.2.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung,
2 radioaktive Präparate.

2.2.4. Arbeitsanleitung

Man zählt die Teilchen vom Präparat 1 (m_1) etwa über 10 Minuten (5000 bis 10000 Imp./min) und legt danach das 2. Präparat an die daneben vorgesehene Stelle und zählt die Teilchen vom 1. und 2. Präparat (m_{12}) gemeinsam. Nach Entfernen des 1. Präparates wird mit dem 2. allein gezählt (m_2). Der Nullwert (m_0) wird nach Entfernen beider Präparate registriert.

Aus den gemessenen Impulszahlen werden die Zählraten z in Imp./sec bestimmt. Die Totzeit wird nach der angegebenen Näherungsformel für τ berechnet. Da der Zähler in der Formel für τ einen verhältnismäßig kleinen Wert hat, nämlich nur die Differenz von nahezu zwei gleichen Größen bildet, wird äußerste Meßgenauigkeit für z_1, z_2 und z_{12} gefordert.

Eine Fehlerabschätzung für τ ist mit Hilfe der Standardabweichung durchzuführen.

Man berechne die Korrekturfaktoren g_τ für z_1, z_2 und z_{12} $\left(g_\tau = \frac{z_w}{z} = \frac{1}{1 - z\tau}\right)$, ermittle die wahren Zählraten ($z_w = g_\tau \cdot z$) und die Totzeitverluste ($z_w - z$).

2.2.5 Beispiel

Als Präparate wurden 2 Urangläser verwendet. Die Arbeitsspannung des verwendeten Zählrohres VA-Z 112, Nr. 3019 betrug 1140 Volt.

Tabelle 8: Meßprotokoll

Zählrate	t (min)	ZW A	E	Diff.	US	m	$\bar{m}$	$\bar{z}\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{sec}}\right)$	$\Delta\bar{z}=\sqrt{\frac{\bar{z}}{t\cdot n}}$
	10	0000	1254	1254	21	80277			
z_1	10	1254	2511	1257	9	80457	80265	133,8	0,273
	10	2513	3763	1250	61	80061			
	10	3764	6169	2405	3	153923			
z_{12}	10	6169	8583	2414	1	154497	154130	257,5	0,378
	10	8584	1007	2423	58	155130			
	10	1024	2250	1226	26	78490			
z_2	10	2254	3482	1228	6	78598	78418	130,7	0,269
	10	3482	4703	1221	23	78167			
	10	4704	4717	13	63	895			
z_0	10	4718	4731	13	41	873	878	1,5	0,029
	10	4733	4746	13	33	865			

Auswertung:

$$\tau=\frac{z_1+z_2-z_{12}-z_0}{z_{12}^2-z_1^2-z_2^2}$$

$$\tau=\frac{133{,}8+130{,}7-257{,}5-1{,}5}{257{,}5^2-133{,}8^2-130{,}7^2}=\frac{264{,}5-259}{66310-17910-17080}$$

$$\tau=\frac{5{,}5}{31320}=0{,}000176\text{ sec}$$

$$\underline{\tau=176\,\mu\text{sec}.}$$

Fehlerabschätzung: Es soll der größtmögliche Fehler der ermittelten Totzeit bestimmt werden:

$$\tau=\frac{z_1+z_2-z_{12}-z_0}{z_{12}^2-z_1^2-z_2^2}$$

$$\Delta\tau=\left|\frac{z_{12}^2-z_1^2-z_2^2+(z_1+z_2-z_{12}-z_0)\,2z_1}{(z_{12}^2-z_1^2-z_2^2)^2}\right|\Delta z_1+\left|\frac{z_{12}^2-z_1^2-z_2^2+(z_1+z_2-z_{12}-z_0)\,2z_2}{(z_{12}^2-z_1^2-z_2^2)^2}\right|\Delta z_2$$

$$+\left|\frac{-(z_{12}^2-z_1^2-z_2^2)-(z_1+z_2-z_{12}-z_0)\,2z_{12}}{(z_{12}^2-z_1^2-z_2^2)^2}\right|\Delta z_{12}+\left|\frac{-1}{z_{12}^2-z_1^2-z_2^2}\right|\Delta z_0$$

$$\Delta\tau=\frac{31320+5{,}5\cdot 267{,}6}{(31320)^2}\cdot 0{,}273+\frac{31320+5{,}5\cdot 261{,}4}{(31320)^2}\cdot 0{,}269$$

$$+\frac{31320+5{,}5\cdot 515}{(31320)^2}\cdot 0{,}378+\frac{1}{31320}\cdot 0{,}029.$$

$$\Delta\tau=0{,}00000913+0{,}00000898+0{,}0000137+0{,}00000093$$

$$\underline{\Delta\tau=0{,}00003274.}$$

Ergebnis:

$$\tau = (176 \pm 33)\,\mu\text{sec}$$

$$\tau = 176\,\mu\text{sec} \pm 19\,\%.$$

Tabelle 9: Berechnung der Korrekturfaktoren g_τ, der wahren Zählraten und der Totzeitverluste

Zähl-rate	z (Imp./min)	z (Imp./sec)	$g_\tau = \frac{1}{1 - z \cdot \tau}$	z_w (Imp./min)	z_w (Imp./sec)	Totzeit-verluste $\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{min}}\right)$	Totzeit-verluste $\left(\frac{\text{Imp.}}{\text{sec}}\right)$
z_1	8026,5	133,78	1,0241	8219,6	137,00	193,1	3,22
z_2	7841,8	130,70	1,0235	8026,8	133,78	185,1	3,08
z_{12}	15452	257,54	1,0475	16186,0	269,76	734	12,22

2.3. Aufgabe

Bestimmung der Totzeit eines Zählrohres mit einer Totzeitstufe (Danguy [6])

2.3.1. Aufgabenstellung

Die Totzeit eines Geiger-Müller-Zählrohres ist durch Zählungen mit einer Totzeitstufe graphisch zu ermitteln. Das Ergebnis ist durch Rechnung zu kontrollieren. Der Wert der wahren Zählrate ist graphisch und rechnerisch zu prüfen.

2.3.2. Grundlagen

Die wahre Zählrate z_w und die gemessene Zählrate z sind mit der Totzeit τ_S des Zählrohres durch folgende Beziehung verknüpft:

$$z_w = \frac{z}{1 - z\tau_S}.$$

Schaltet man in den Zählrohrkreis z. B. eine Totzeitstufe nach Herrmann und Renker [7], so daß dem Zählrohr durch künstliche Absenkung der Zählrohrspannung unmittelbar nach Eintreffen eines Impulses eine vorher wählbare Totzeit τ_K aufgezwungen wird, so gilt

$$\frac{1}{z} - \tau = \frac{1}{z_w} \quad \text{mit} \quad \tau = \tau_S \quad \text{für} \quad \tau_K \leq \tau_S$$

$$\tau = \tau_K \quad \text{für} \quad \tau_K \geq \tau_S.$$

Stellt man $\frac{1}{z}$ als Funktion von τ in einem karthesischen Koordinatensystem in der in Abb. 11 angegebenen Weise graphisch dar, so erhält man für $\tau_K \leq \tau_S$ konstante Werte für $\frac{1}{z}$, dagegen für $\tau_K \geq \tau_S$ eine Gerade, deren Verlängerung (gestrichelte Linie) die $\frac{1}{z}$-Achse bei $\frac{1}{z_w}$ schneiden muß.

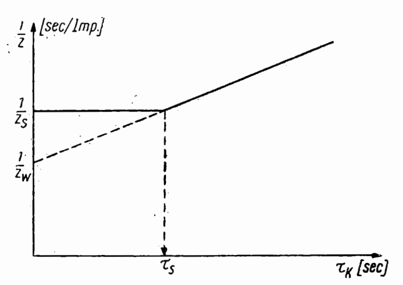


Abb. 11. Prinzip der graphischen Ermittlung der Totzeit τ_S eines Zählrohres nach Zählratenbestimmungen mit einer Totzeitstufe

Im Schnittpunkt dieser Geraden mit der Horizontalen muß $\tau_K = \tau_S$ sein. Man kann so durch Bestimmung der Zählraten ohne und mit Totzeitstufe die Totzeit eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres auf graphischem Wege ermitteln.

Durch Rechnung erhält man τ_S nach

$$\tau_S = \tau_K - \left(\frac{1}{z_S} - \frac{1}{z_K}\right),$$

wenn z_S und z_K die Zählraten ohne Totzeitstufe und bei aufgedrückter Totzeit τ_K sind.

2.3.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung, 1 Totzeitstufe,
1 radioaktives Präparat.

2.3.4. Arbeitsanleitung

In die Nähe des Zählrohres wird zur Erhöhung der Zählrate ein radioaktives Präparat gelegt. Eine Totzeitstufe wird in den Zählkreis eingebaut. Die Zählrate wird dann in Abhängigkeit von der aufgedrückten Totzeit τ_K gemessen und $\frac{1}{z}$ (sec/Imp.) als Funktion von τ_K graphisch dargestellt. Die Zählrate ohne Totzeitstufe z_S wird gemessen und eine Parallele zur τ-Achse im Abstand $\frac{1}{z_S}$ eingezeichnet. Der Schnittpunkt dieser mit der $\frac{1}{z}$-Geraden führt zum Wert für τ_S. Man kontrolliere das graphisch ermittelte τ_S durch Berechnung nach der in 2.3.2. angegebenen Formel.

Der wahre Wert der Zählrate ist graphisch und rechnerisch zu ermitteln.

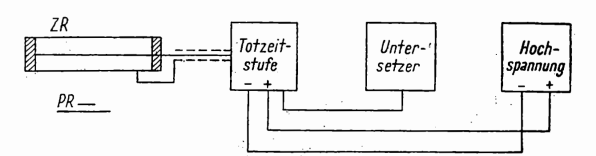


Abb. 12. Versuchsanordnung zur Totzeitmessung mit Totzeitstufe
PR = radioaktives Präparat, *ZR* = Zählrohr

2.3.5. Beispiel

Abb. 12 zeigt die Versuchsanordnung schematisch. Abb. 13 zeigt das Ergebnis der Totzeitmessung mit einer Totzeitstufe nach HERRMANN und RENKER. Die Einstellung der Zeit konnte an diesem Gerät mit einer Genauigkeit von ± 10% erfolgen. Die graphische Darstellung von $\frac{1}{z} = \tau + \frac{1}{z_w}$ gestattet eine Fehlerabschätzung von ± 15%. Die Totzeit des untersuchten Zählrohres (Vakutronik VA-Z-112-3021) beträgt

$$\tau_S = \tau_K = (200 \pm 30)\,\mu\text{sec} = 200\,\mu\text{sec} \pm 15\%.$$

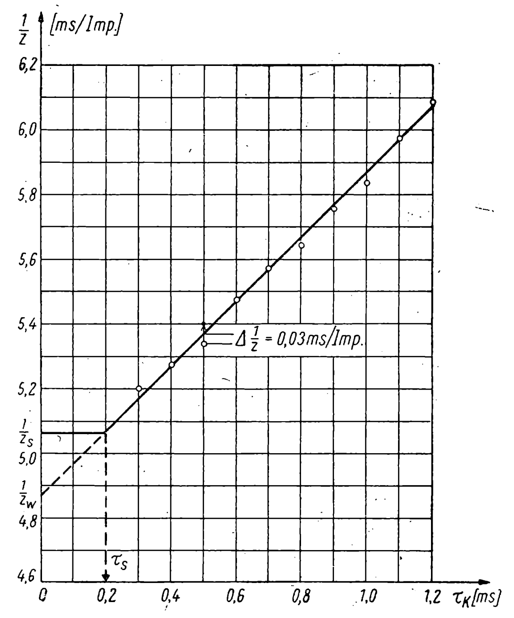


Abb. 13. Ergebnis der Totzeitmessung mit einer Totzeitstufe nach HERRMANN und RENKER: $\tau_S = 0{,}2$ ms

Durch Rechnung:

$$\tau_K = 400\,\mu\text{sec}, \quad z_K = 11\,384 \text{ Imp./min}$$

und

$$z_S = 11\,851 \text{ Imp./min};$$
$$\tau_S = 400 - (5063 - 5271)\,\mu\text{sec}$$
$$\tau_S = 400 - 208 = \underline{192\,\mu\text{sec}}.$$

2.4. Aufgabe

Eine Methode zur Bestimmung des „over-all-correction"-Faktors

2.4.1. Aufgabenstellung

Der „over-all-correction"-Faktor einer Zählrohrmeßanordnung ist für 2 verschiedene Verstärkerempfindlichkeiten durch Messung der Aktivitätsabfallskurve eines geeigneten radioaktiven Präparates zu bestimmen.

2.4.2. Grundlagen

Das begrenzte Auflösungsvermögen einer kompletten Zählrohrmeßanordnung wird im allgemeinen durch das Auflösungsvermögen des Zählrohres (Totzeit τ_S) bestimmt, kann jedoch bei Verwendung

einer Verstärkeranordnung mit einem $\tau_A > \tau_S$ durch die Empfindlichkeit des Verstärkers beeinflußt werden. Durch die gesamte Meßanordnung treten Zählverluste auf, und man kann durch eine geeignete Methode die Korrekturfaktoren bestimmen, die durch das Auflösungsvermögen der gesamten Zählrohrmeßanordnung gegeben sind und in der englischen Literatur daher „over-all-correction-factors" genannt werden. Eine geeignete Methode ist die Verfolgung des radioaktiven Zerfalls einer radioaktiven Substanz mit gut bekannter Halbwertzeit. Die Zerfallskurve muß dem exponentiellen Zerfallsgesetz gehorchen, nach dem zum Zeitpunkt t die Aktivität $N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$ ist, wobei N_0 die Aktivität zum Zeitpunkt $t = 0$ und λ die Zerfallskonstante bedeutet. Trägt man daher die gemessene Zählrate als Funktion der Zeit t auf halblogarithmischem Papier auf, so erhält man eine gerade Linie wie in Abb. 14. Treten jedoch zu Beginn der Messung sehr hohe Zählraten auf, so zeigt die Kurve, wegen der auftretenden Zählverluste, eine Abweichung von der theoretischen. Aus gemessener und theoretischer Abfallskurve lassen sich die „over-all-correction-factors" für die verschiedenen Zählraten ermitteln. Der Nachteil dieser Methode ist darin zu sehen, daß für jede Messung eine neue Strahlenquelle hergestellt werden muß. Geeignet sind natürlich nur Substanzen mit verhältnismäßig kurzen Halbwertzeiten, damit die Messung über eine große Anzahl von Halbwertzeiten erfolgen kann (^{13}N, ^{38}Cl, ^{63}Zn, ^{137}Ba).

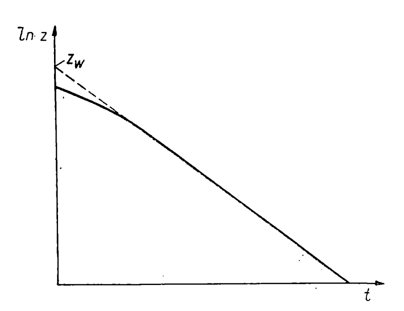


Abb. 14. Gemessene Zählrate als Funktion der Abklingzeit t des radioaktiven Präparates

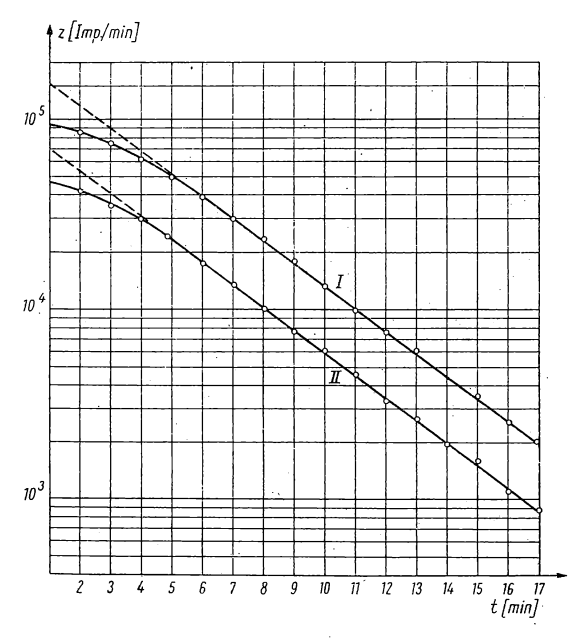


Abb. 15. Abfallskurven für ^{137}Ba für zwei verschiedene Eingangsempfindlichkeiten des Verstärkers

Kurve I hohe Eingangsempfindlichkeit
Kurve II geringere Eingangsempfindlichkeit

2.4.3. Zubehör

1 komplette Meßanordnung (mit variabler Verstärkereingangsempfindlichkeit),
2 radioaktive Präparate mit hoher Zählrate und kurzer Halbwertzeit.

2.4.4. Arbeitsanleitung

Von einem frisch hergestellten radioaktiven Präparat mit bekannter kurzer Halbwertzeit und hoher Zählrate wird die Abfallskurve über 10 Halbwertzeiten verfolgt. Die gemessenen Zählraten z werden auf halblogarithmischem Papier gegen die Zeit aufgetragen. Die wahren Zählraten z_w werden, wie aus Abb. 14 ersichtlich, gefunden. Um sichtbare Abweichungen zwischen z_w und z feststellen zu können, sollen zu Beginn der Messung 35000—40000 Imp. pro min gezählt werden. Nun rechnet man für etwa 8 verschiedene Zählraten die Korrekturfaktoren $g = \frac{z_w}{z}$ aus und trägt sie gegen die gemessenen Zählraten z auf.

Man führe diese Messung mit zwei verschiedenen Verstärkereinstellungen (man braucht daher 2 Präparate!) durch und prüfe, ob hierdurch das Auflösungsvermögen der gesamten Meßanordnung beeinflußt wird.

2.4.5. Beispiel

Wir führten die Bestimmung der „over-all-correction-factors" mit Barium-137 ($T_{1/2} = 2{,}6$ min) durch. Die Barium-137-Präparate erhielten wir durch Abtrennung von Cäsium-137 (siehe Aufgabe 22.3.). Wegen der kurzen Halbwertzeit mußte sehr schnell gearbeitet werden.

Abb. 15 gibt die Abfallskurven für ^{137}Ba für zwei verschiedene Verstärkereinstellungen. In Abb. 16 sind die ermittelten Korrekturkurven gezeichnet.

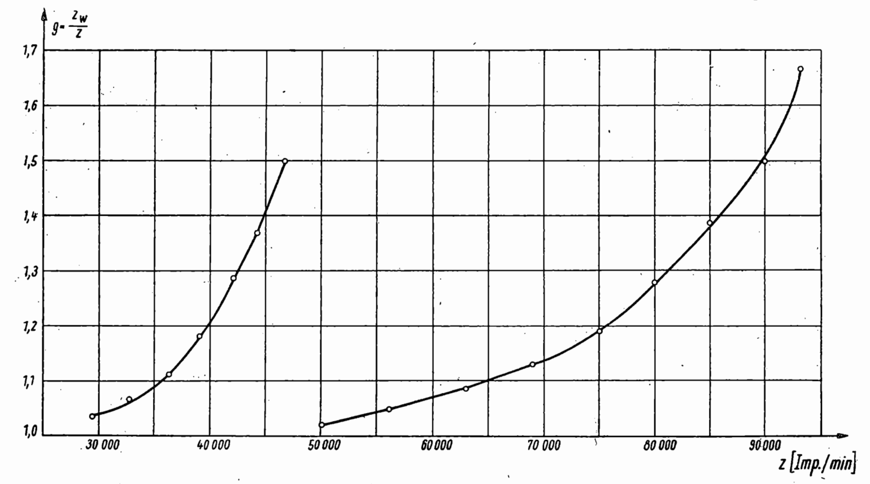


Abb. 16. Abhängigkeit des „over-all-correction-factor" g von der Zählrate z für zwei verschiedene Eingangsempfindlichkeiten des Verstärkers (Empfindlichkeit I höher als Empfindlichkeit II)

Literatur

[1] KMENT, V., und A. KUHN, Das GEIGER-MÜLLER-Zählrohr, Leipzig 1953, S. 6–7.
[2] FÜNFER, E., und H. NEUERT, Zählrohr- und Szintillationszähler, Karlsruhe 1954, S. 66–68.
[3] BLEULER, E., und G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 56–62.
[4] STEVER, H. G., Phys. Rev. *61*, 38, 1942.
[5] MYERS, R. THOMAS, Journal of Chem. Education *33*, 395, 1956.
[6] DANGUY, K., Physica XXI, 988, 1955.
[7] HERRMANN, W., und R. RENKER, Kernenergie, Sonderausgabe 1958, S. 24.

3. GRUPPE

GAMMASTRAHLMESSUNGEN MIT DEM GEIGER-MÜLLER-ZÄHLROHR

Einführung [1], [2], [3], [4], [5]: Die γ-Strahlung ist eine energiereiche Wellenstrahlung oder auch Photonenstrahlung und besitzt eine verschwindend geringe Ionisierungswahrscheinlichkeit von Gasen verglichen mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit der radioaktiven α-Strahlung oder β-Strahlung. Es ist daher nicht möglich, mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr γ-Qanten auf direktem Wege zu zählen; die Zählung gelingt nur auf dem Umwege über die Bildung von ionisierenden Sekundärelektronen durch die γ-Strahlung im Zählrohrmantel aus geeignetem Material. Die Bildung von Elektronen im Zählrohrmantel beruht auf Wechselwirkungsprozessen zwischen γ-Quanten und dem Material des Zählrohrmantels und ist abhängig vom verwendeten Material (Ordnungszahl) und der Energie der γ-Strahlung. Photoeffekt, COMPTON-Streuung oder Paarbildung führen zur Absorption und Bildung von Elektronen. Gelangen die Elektronen (Photoelektronen, COMPTON-Elektronen oder Paarbildungselektronen) ins Innere des Zählrohres, so kommt es zur Ionisation und Zählrohrwirkung.

Die Empfindlichkeit eines Zählrohres für γ-Strahlung kann definiert werden als der Bruchteil von registrierten Zählimpulsen zur Anzahl von γ-Quanten, die das Zählrohr treffen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß einer der drei genannten Prozesse auftritt, bestimmt die Gesamtempfindlichkeit ε; welcher der Prozesse dominiert, hängt außer vom Material sehr von der Energie der γ-Strahlung ab. Abb. 17 zeigt ε (in %) in Abhängigkeit von der Energie der γ-Strahlung $E\gamma$ für Bi, Al und Messing. Da der Paarbildungseffekt mit Z^2 und der Photoeffekt mit Z^{4-5} ansteigt, ist das höhere ε für Bi zu erklären. Kathoden aus Material hoher Ordnungszahl werden bevorzugt für energieärmere Strahlung verwendet. Für Zählrohrkathoden aus Material mit niedrigerer Ordnungszahl steigt die Empfindlichkeit nahezu proportional mit der Energie der γ-Strahlung an.

Wie der Abb. 17 zu entnehmen ist, liegen jedoch die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Zählrohre sehr niedrig, nämlich bei 1%. Dies bedeutet, daß im günstigsten Falle (d. h., wenn jedes Sekundärelektron ins Innere des Zählvolumens gelangt) von 1000 das Zählrohr treffenden γ-Quanten nur 10 gezählt werden. Die Zählung von γ-Quanten mit Zählrohren ist sehr unrentabel und setzt stärkere Aktivitäten von Präparaten voraus, als dies bei der Registrierung der β-Strahlung (Ansprechwahrscheinlichkeit 100%)

der Fall ist. Man verwendet daher heute zur Registrierung von γ-Strahlung bevorzugt Szintillationszähler, die bei geeignetem Szintillator Ansprechwahrscheinlichkeiten von 80% und mehr zulassen (siehe Aufgaben der Gruppen 8, 15 und 16).

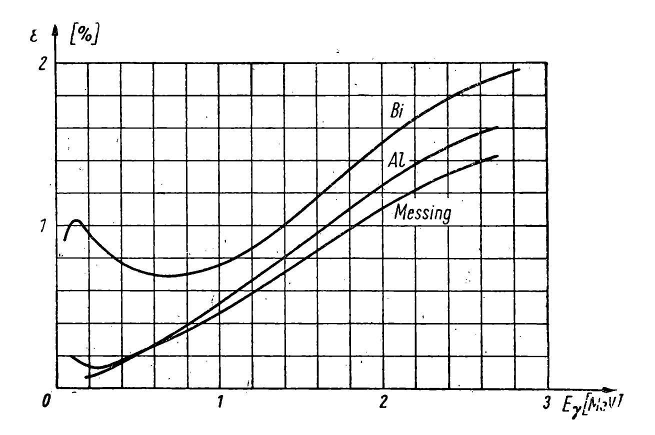


Abb. 17. γ-Strahlempfindlichkeit ε von zylindrischen GEIGER-MÜLLER-Zählrohren aus drei verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von der Energie der γ-Strahlung [1]

3.1. Aufgabe

Absorption von Gammastrahlung

3.1.1. Aufgabenstellung

Absorptionskurven sind für γ-Strahler verschiedener Energien (z. B. ^{60}Co und ^{137}Cs) aufzunehmen, die Halbwertsdicken zu bestimmen und die Massenabsorptionskoeffizienten zu berechnen.

3.1.2. Grundlagen

Trifft γ-Strahlung (Photonen) auf Materie, so treten die γ-Quanten mit den Atomen in Wechselwirkung. Dabei nimmt die Intensität I der γ-Strahlung nach Durchdringen der Schichtdicke dx eines Absorbers um den Betrag dI ab, wobei

$$dI = -\mu I \, dx$$

gilt. μ bedeutet hierin den totalen Absorptionskoeffizienten. Die Absorption der γ-Quanten kann durch drei Prozesse erfolgen: Photoeffekt, COMPTON-Effekt und Paarbildung. Der totale Absorptionskoeffizient setzt sich daher

aus drei Anteilen zusammen $\mu = \sigma + \tau + \varkappa$, wobei der Anteil, den die einzelnen Effekte an der Absorption eines γ-Strahlbündels in einem bestimmten Material haben, von der Energie der Strahlung abhängt. Integration der Gleichung oben führt zu dem bekannten exponentiellen Absorptionsgesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}.$$

Hierin bedeutet I_0 die Anfangsintensität ($x = 0$) und I die Intensität nach Durchlaufen der Schichtdicke x.

Die Schichtdicke, bei welcher die Anfangsintensität auf den halben Wert abgesunken ist, wird Halbwertsdicke $x_{1/2}$ genannt.

Setzt man statt der Schichtdicke x (in cm) die Flächendichte d (in g/cm²) des Absorbers ein, wobei $d = \varrho \cdot x$ ist (ϱ die Dichte des Materials in g/cm³), so wird

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right) d}.$$

$\frac{\mu}{\varrho}$ (in cm²/g) wird der „Massenabsorptionskoeffizient" genannt und ist eine vom Absorbermaterial und der Energie der γ-Strahlung abhängige Größe.

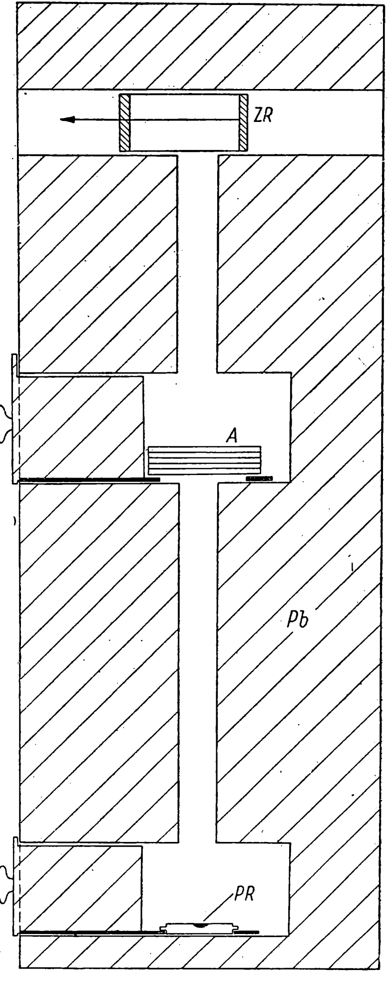


Abb. 18. Anordnung für Absorptionsmessungen mit γ-Strahlen

3.1.3. Zubehör

- 1 komplette Zählrohrmeßanordnung zur Registrierung von γ-Strahlung,
- 1 Satz Absorberplatten aus Pb ($x = 0{,}1$ cm),
- 1 Bleigehäuse mit Blenden zur Durchführung von Absorptionsmessungen,
- verschiedene γ-Strahlpräparate (verschiedene Energien z. B. ^{60}Co, ^{137}Cs).

3.1.4. Arbeitsanleitung

Nachdem Einsatz- und Arbeitsspannung des Zählrohres bestimmt sind, wird zunächst der Nullwert gemessen. Dann wird das γ-Strahlpräparat PR in die Bleianordnung (Abb. 18) gebracht und die Intensität I_0

des ausgeblendeten Strahlenbündels mit dem Zählrohr bestimmt. Besonderer Wert muß auf einen gut ausgeblendeten γ-Strahl gelegt werden, damit nicht etwa Sekundärstrahlung direkt in das Zählrohr gelangt. Danach werden die Absorberbleche A eingeschoben und die Intensität I der durchdringenden Strahlung wird in Abhängigkeit von der durchstrahlten Schichtdicke x (in cm) mit einem Zählrohr ZR gemessen.

Die Größen I bzw. I_0 sind den Zählraten mit bzw. ohne Absorber (z und z_0) äquivalent (Nulleffekt abgezogen!). Trägt man nun das Verhältnis I/I_0 bzw. z/z_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke x auf halblogarithmischem Papier auf, so muß die graphische Darstellung eine Gerade ergeben:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu x .$$

Die Neigung der Geraden hängt dabei vom durchstrahlten Material und der Energie der γ-Strahlung ab.

Die Messungen sind für ein bestimmtes Material mit zwei γ-Strahlern mit verschiedenen Energien durchzuführen. Aus den Absorptionsgeraden sind die Halbwertsdicken $x_{1/2}$ in cm ($I = 0{,}5\, I_0$) abzulesen und nach $d_{1/2}$ in g/cm² umzurechnen. Ist die Halbwertsdicke $d_{1/2}$ (g/cm²) einer Substanz bekannt, so kann man den Massenabsorptionskoeffizienten leicht berechnen nach

$$\boxed{\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\ln 2}{d_{1/2}}} .$$

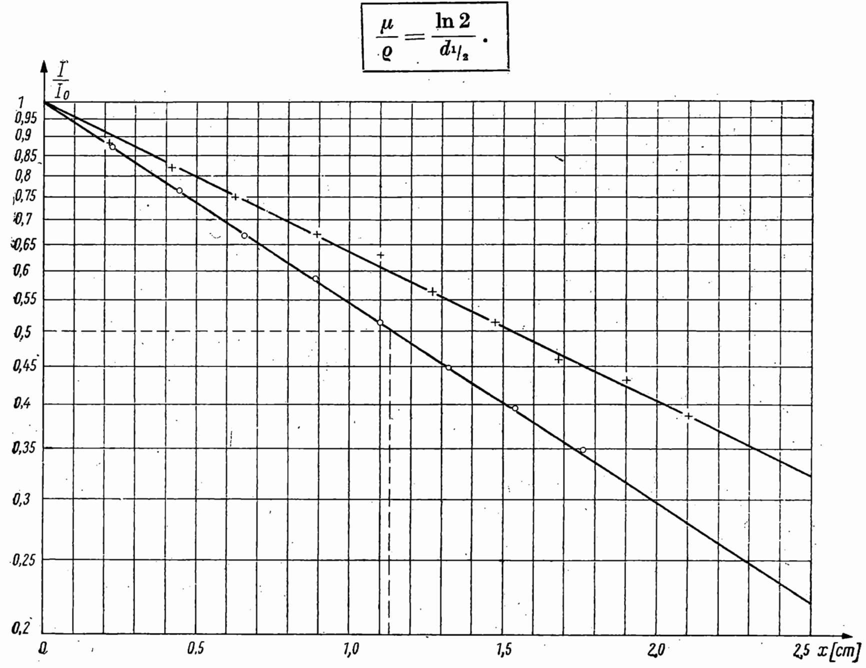


Abb. 19. Absorptionskurven, gemessen mit Co-60-Gammastrahlung für Blei und für Kupfer (obere Kurve)

Wird ein Gemisch von zwei γ-Strahlern verwendet, deren Energien sehr unterschiedlich sind (z. B. ^{60}Co mit $E\gamma_{max} = 1{,}33$ MeV und ^{137}Cs mit $E\gamma_{max} = 0{,}66$ MeV), so macht sich dieses in der Absorptionskurve bemerkbar. Eine Differenzierung der verschiedenen γ-Energien der ^{60}Co-Strahlung ($E\gamma_1 = 1{,}33$ MeV und $E\gamma_2 = 1{,}17$ MeV) ist jedoch durch diese Methode nicht möglich.

3.1.5. Beispiel

Wir führten die Absorptionsmessungen mit einem 80 μc starken ^{60}Co-Präparat durch. Als Absorbermaterial wurden dünne Bleiplatten verwendet.

Der Abb. 19 entnimmt man eine Halbwertsdicke für Blei von $x_{1/2} = 1{,}13$ cm; dies entspricht einem Wert $d_{1/2} = 12{,}8$ g/cm². Der Massenabsorptionskoeffizient für Blei errechnet sich nach 3.1.4. zu

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} = \frac{0{,}693}{12{,}8} = \underline{0{,}05_4\ (\mathrm{cm^2/g})}.$$

3.2. Aufgabe

Energiebestimmung von Gammastrahlung durch Absorptionsmessungen

3.2.1. Aufgabenstellung

Die Energie der γ-Strahlung von ^{60}Co ist zu bestimmen.

3.2.2. Grundlagen

Wie in 3.1.2. besprochen, hängt die Absorption von γ-Strahlung außer vom Absorptionsmaterial wesentlich von der Energie der γ-Quanten ab. Das Absorptionsgesetz $I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$ bzw. $I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\varrho} \cdot d}$ enthält den totalen Absorptionskoeffizienten $\mu = \tau + \sigma + \varkappa$, wobei τ den Absorptionsanteil durch Photoeffekt, σ den durch COMPTON-Effekt und $\varkappa$ den durch Paarbildung bedeutet.

Für niedrige Energien ($E\gamma < 0{,}5$ MeV) tritt vor allen Dingen der Photoeffekt auf, der mit wachsender Energie rasch abnimmt; für mittlere Energien ($E\gamma < 1$ MeV) kommt die Absorption hauptsächlich durch COMPTON-Effekt zustande, und bei hohen Energien ($E\gamma > 1$ MeV) tritt Paarbildung auf. Die totale Absorption (Überlagerung der 3 Effekte) erreicht für alle Elemente ein Minimum für eine bestimmte Energie (für Pb bei 3 MeV; für Cu bei 8 MeV, für Al bei 20 MeV). Abb. 20a zeigt den Verlauf von $\frac{\tau}{\varrho}$, $\frac{\sigma}{\varrho}$ und $\frac{\varkappa}{\varrho}$ sowie $\frac{\mu}{\varrho}$ für Blei und Abb. 20b für Aluminium.

Führt man daher Absorptionsmessungen mit Blei durch und ermittelt $\frac{\mu}{\varrho}$, um aus Abb. 20a die Energie der Strahlung zu bestimmen, so führt dies zu

Zweideutigkeit. Erst Absorptionsmessungen an einem zweiten Material (z. B. Kupfer) gestatten, eine eindeutige Energiebestimmung für die verwendete Strahlung zu erreichen. Abb. 21 zeigt die Kurven für $\frac{\mu}{\varrho} = f(E\gamma)$ für Aluminium, Kupfer und Blei.

3.2.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung zur Registrierung von γ-Strahlung,
2 Sätze Absorberplatten (Pb und Cu, oder Pb und Al),
1 Bleigehäuse mit Blenden zur Durchführung von Absorptionsmessungen,
1 γ-strahlendes Radioisotop (geeignet ist ^{60}Co).

3.2.4. Arbeitsanleitung

Es wird zunächst genau wie in Aufgabe 3.1. (siehe 3.1.4.) verfahren, und zwar werden die Absorptionskurven (auf halblogarithmischem Papier Geraden) nacheinander für zwei verschiedene Absorbermaterialien aufgenommen. Aus diesen beiden Geraden werden, wie in 3.1.4. beschrieben, die Massenabsorptionskoeffizienten für die beiden Materialien ermittelt. Dann kann die Strahlungsenergie $E\gamma$ der verwendeten γ-Strahlung unter Zuhilfenahme der Abb. 21 bestimmt werden.

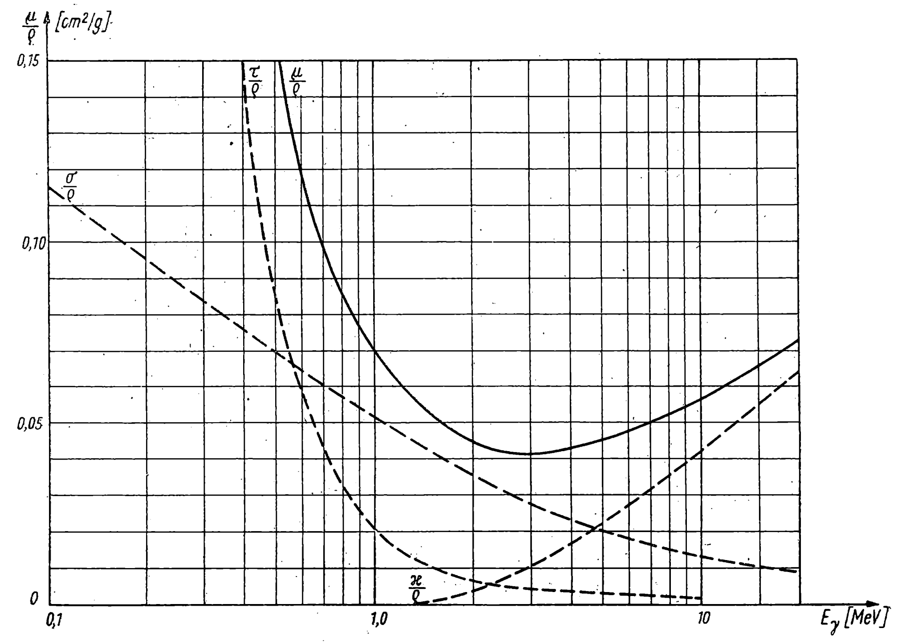


Abb. 20a. Massenabsorptionskoeffizient für Blei

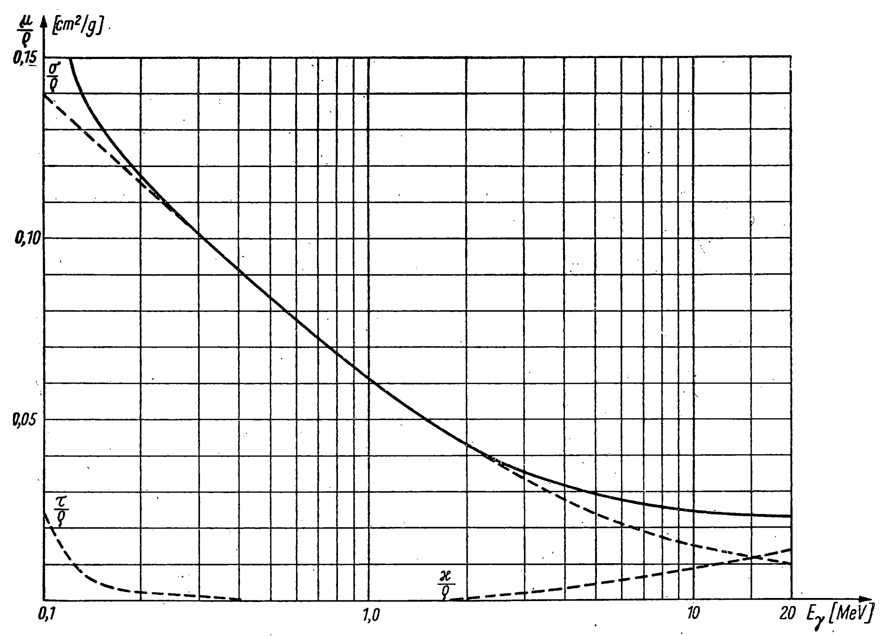


Abb. 20b. Massenabsorptionskoeffizient für Aluminium

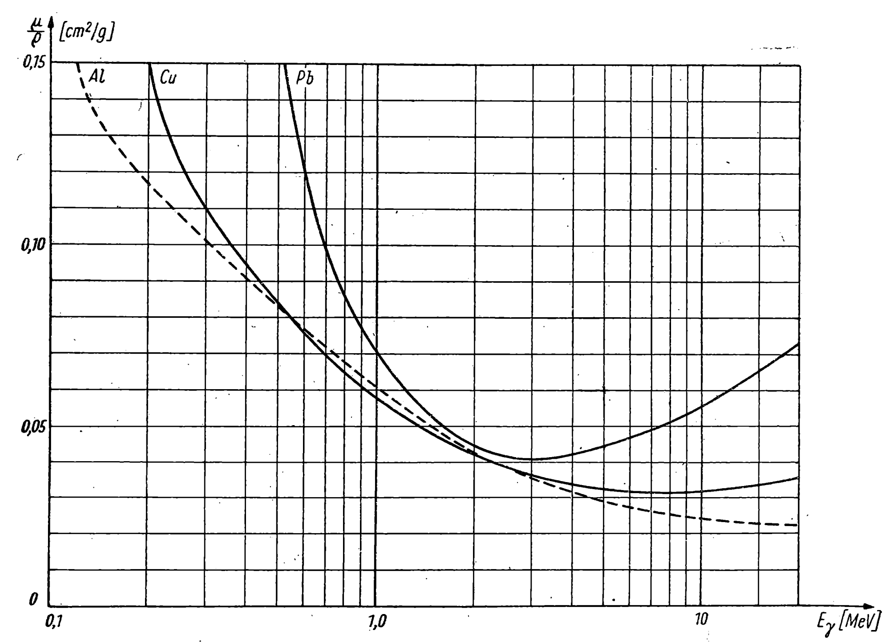


Abb. 21. Totale Massenabsorptionskoeffizienten für Al, Cu und Pb für γ-Strahlung bis zu 20 MeV

3.2.5. Beispiel

Die Absorptionsmessungen wurden nacheinander mit Pb und Cu durchgeführt. Abb. 19 zeigt die erhaltenen Absorptionskurven.

Die Massenabsorptionskoeffizienten für Blei und Kupfer wurden wie in 3.1. berechnet und für

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\mathrm{Pb}} = 0{,}054\,(\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}) \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\mathrm{Cu}} = 0{,}050\,(\mathrm{cm}^2/\mathrm{g})$$

erhalten.

Der Abb. 21 entnimmt man, daß die verwendete Strahlung eine Energie von $E\gamma = 1{,}4$ MeV hat. (Die theoretischen Werte liegen bei 1,33 MeV und 1,17 MeV, also um 5 bis 16% niedriger.)

3.3. Aufgabe
Berechnung von Massenabsorptionskoeffizienten für beliebige Elemente

3.3.1. Aufgabenstellung

Die Massenabsorptionskoeffizienten sind für ein Element mit der Ordnungszahl Z und dem Atomgewicht A unter Zuhilfenahme der in Abb. 21 gegebenen Massenabsorptionskurven für Blei und Aluminium für verschiedene Radioelemente zu berechnen.

3.3.2. Grundlagen

Die durch γ-Strahlung in einem Material erzeugten Absorptionsprozesse, die durch den Photoeffekt hervorgerufen werden, wachsen mit der Ordnungszahl des Elementes mit Z^4 an für Energien < 100 keV, für Energien > 100 keV hingegen fast mit Z^5, die durch den Paarbildungseffekt hervorgerufenen Absorptionen nur mit Z^2 und die durch den Compton-Effekt hervorgerufenen proportional mit Z.

Sind von einem Element mit der Ordnungszahl Z_1 und dem Atomgewicht A_1 die Massenabsorptionskoeffizienten für die einzelnen Prozesse bekannt (wie in Abb. 20a gezeigt), so kann man die entsprechenden Absorptionsbeträge für ein beliebiges Element mit der Ordnungszahl Z und dem Atomgewicht A berechnen nach:

$$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{Z,A} \cong \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{Z_1,A_1} \left(\frac{Z}{Z_1}\right)^{4*} \cdot \frac{A_1}{A}$$

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{Z,A} = \left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{Z_1,A_1} \frac{Z}{Z_1} \cdot \frac{A_1}{A}$$

$$\left(\frac{\varkappa}{\varrho}\right)_{Z,A} = \left(\frac{\varkappa}{\varrho}\right)_{Z_1,A_1} \left(\frac{Z}{Z_1}\right)^2 \cdot \frac{A_1}{A}.$$

(* Der Exponent ist je nach der Energie der Strahlung einzusetzen.)

3.3.3. Zubehör

Absorptionskurven für 1 Element wie in Abb. 20a bzw. b.

3.3.4. Arbeitsanleitung

Man ermittele unter Verwendung der Abb. 20a die Massenabsorptionskoeffizienten für die einzelnen Prozesse für geeignete γ-strahlende Radioelemente (z.B. ^{60}Co, ^{137}Cs, ...) für Blei und berechne nach den in 3.3.2. gegebenen Formeln die $\frac{\tau}{\varrho}$-, $\frac{\sigma}{\varrho}$- und $\frac{\varkappa}{\varrho}$-Werte für Aluminium. Man kontrolliere, ob die berechneten Werte mit den aus Abb. 20b zu entnehmenden für Aluminium übereinstimmen.

Sodann berechne man die drei Massenabsorptionskoeffizienten für Kupfer und ^{60}Co, bilde den totalen Massenabsorptionskoeffizienten und kontrolliere das Ergebnis durch Vergleich mit dem in Aufgabe 3.2. ermittelten Wert für $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{Cu}}$.

3.3.5. Beispiel

^{60}Co emittiert γ-Quanten mit den Energien 1,17 MeV und 1,33 MeV. Zur Berechnung der Massenabsorptionskoeffizienten für Aluminium werden aus Abb. 20a die Massenabsorptionskoeffizienten für Blei für eine mittlere Quantenenergie von rund 1,3 MeV entnommen

$$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{\text{Pb}} = 0{,}014 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{\text{Pb}} = 0{,}045 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\left(\frac{\varkappa}{\varrho}\right)_{\text{Pb}} \approx 0.$$

Setzt man diese Werte in die drei oben angeführten Gleichungen sowie die Werte für

$$Z_{\text{Pb}} = 82; \quad A_{\text{Pb}} = 207{,}2; \quad Z_{\text{Al}} = 13; \quad A_{\text{Al}} = 26{,}97$$

ein, so erhält man für

$$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{\text{Al}} \cong 0{,}014 \cdot \left(\frac{13}{82}\right)^5 \cdot \frac{207{,}2}{26{,}97} = 0{,}00001 \text{ (cm}^2/\text{g)}$$

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{\text{Al}} = 0{,}045 \left(\frac{13}{82}\right) \cdot \frac{207{,}2}{26{,}97} = 0{,}0547 \text{ (cm}^2/\text{g)}$$

$$\left(\frac{\varkappa}{\varrho}\right)_{\text{Al}} \approx 0.$$

Bei der Wechselwirkung der γ-Strahlen einer ^{60}Co-Quelle mit Al spielt also *nur* der COMPTON-Effekt eine Rolle mit

$$\underline{\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{\text{Al}} = 0{,}055 \text{ cm}^2/\text{g}.}$$

Dieser Wert ist identisch mit dem aus Abb. 20b zu entnehmenden.

Berechnung des totalen Massenabsorptionskoeffizienten für Kupfer und ^{60}Co:
Es ist:

$$Z_{\mathrm{Cu}} = 29$$

$$A_{\mathrm{Cu}} = 63{,}57$$

$$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{\mathrm{Cu}} \cong 0{,}014 \cdot \left(\frac{29}{82}\right)^5 \cdot \frac{207{,}2}{63{,}57} = 0{,}00025\ (\mathrm{cm}^2/\mathrm{g})$$

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{\mathrm{Cu}} = 0{,}045 \left(\frac{29}{82}\right) \cdot \frac{207{,}2}{63{,}57} = 0{,}0516\ (\mathrm{cm}^2/\mathrm{g})$$

$$\left(\frac{\varkappa}{\varrho}\right)_{\mathrm{Cu}} \approx 0 .$$

Der totale Massenabsorptionskoeffizient für Kupfer bei Bestrahlung mit ^{60}Co-γ-Strahlung ergibt sich zu:

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\tau}{\varrho} + \frac{\sigma}{\varrho} + \frac{\varkappa}{\varrho} = 0{,}00025 + 0{,}0516 \approx \underline{\underline{0{,}052\ (\mathrm{cm}^2/\mathrm{g})}} .$$

Dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung mit dem in 3.2.5. erhaltenen von 0,050 (cm²/g).

Literatur

[1] BLEULER, E., und G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952.
[2] HEITLER, W., Quantum Theory of Radiation, London: Oxford University Press, 1944.
[3] GENTNER, W. J., Phys. *6*, 274, 1935.
[4] SIZOO, G. J., and H. WILLEMZEN, Physica *5*, 100, 1938.
[5] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Berlin 1952.

4. GRUPPE

RELATIVE BETASTRAHLMESSUNGEN MIT DEM GLOCKENZÄHLROHR

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8]: Zur Zählung der energieärmeren β-Strahlung müssen sehr dünnwandige Zählrohre oder Zählrohre mit einem sehr dünnen Einstrahlfenster (z. B. aus Glimmer) verwendet werden, oder man muß den β-Strahler sogar in das Zählrohr hineinbringen. Das Glockenzählrohr, wie es die Abb. 22 zeigt, hat sich für β-Strahlmessungen bewährt, weil es die Anbringung eines Zählrohrfensters von mehreren cm^2 mit Fensterstärken bis herunter zu 1 mg/cm^2 und weniger gestattet, so daß sogar energiearme β-Strahlung von ^{14}C ($E_{max} = 0{,}156$ MeV) noch in das Zählrohrinnere einzudringen vermag. Solche Glockenzählrohre werden verwendet, um Zerfallskurven von β-Strahlern, Energiebestimmungen, Aktivitätsmessungen usw. durchzuführen. Relative Messungen gestalten sich einfacher als absolute Bestimmungen, setzen jedoch voraus, daß während der Messung genau gleiche Versuchsbedingungen eingehalten werden. Dies ist nicht immer sehr einfach. Werden z. B. zwei Präparate verglichen, die nicht vollkommen identisch sind, so müssen Korrekturen angebracht werden, die sich auf die Geometrie der Anordnung, Absorption, Selbstabsorption, Rückstreuung usw. beziehen können (siehe 5. Aufgabengruppe).

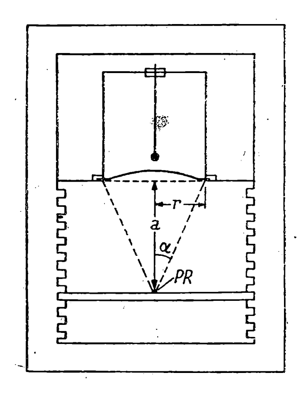


Abb. 22
Glockenzählrohranordnung

In der vorliegenden Aufgabengruppe 4 sollen durch relative Messungen einige Korrekturfaktoren ermittelt werden, wie sie später bei den Aktivitätsbestimmungen gebraucht werden. Es ist in jedem Falle darauf zu achten, daß die Zählraten nicht so hoch liegen, daß Totzeitkorrekturen nötig sind ($z < 5000$ Imp./min).

4.1. Aufgabe
Der Geometriefaktor

4.1.1. Aufgabenstellung

Der Geometriefaktor ist für einen β-Strahler in einer Glockenzähleranordnung für verschiedene Abstände zwischen Präparat und Zählrohrfenster zu bestimmen, und eine Korrekturkurve ist zu zeichnen.

4.1.2. Grundlagen

Bringt man eine als punktförmiges Präparat ausgebildete β-Strahlenquelle in einem bestimmten Abstand a vom Zählrohrfenster an, so erreichen nur die von der Strahlenquelle emittierten β-Teilchen das Zählrohrfenster, die von dem Raumwinkel Ω erfaßt werden. Das Verhältnis der im Raumwinkel Ω einfallenden Strahlenteilchen zur Gesamtstrahlung (Raumwinkel 4π) wird der Geometriefaktor genannt:

$$G = \frac{\Omega}{4\pi}.$$

Das Verhältnis der Raumwinkel kann auch durch den Flächenwinkel α oder den Abstand a und den Durchmesser des Zählrohrfensters $2r$ ausgedrückt werden:

$$\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{2\pi(1-\cos\alpha)}{4\pi} = \frac{1}{2}(1-\cos\alpha) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2+r^2}}\right).$$

Liegt nicht eine punktförmige Strahlenquelle, sondern ein radioaktives Präparat mit einer flächenhaften Ausdehnung vor, so sind die Berechnungen für den Geometriefaktor komplizierter. Nach Berechnungen von BLACHMANN [9] erhält man dann eine Formel für G, wie sie in Aufgabe 9.2. zur Anwendung gelangt.

4.1.3. Zubehör

1 komplette Meßapparatur mit Glockenzählrohr in Kunststoffgehäuse mit Bleischutz,
1 punktförmiges β-strahlendes Präparat.

4.1.4. Arbeitsanleitung

Ein Glockenzählrohr wird, wie Abb. 22 zeigt, so in ein geeignetes Kunststoffgehäuse mit Bleischutz gesetzt, daß der Abstand zwischen Zählrohrfenster und dem auf einem Schieber befindlichen punktförmigen Präparat verschieden einstellbar ist. (Kunststoff, damit nicht durch Streustrahlung — bei höherer Ordnungszahl — zusätzlich β-Teilchen ins Zählrohr gelangen und Bleischutz zur Erniedrigung des Nullwertes.) Zunächst wird bei der Arbeitsspannung des Glockenzählrohres der Nullwert gemessen. Dann werden die Zählraten für verschiedene Abstände a zwischen Präparat und Zählrohrfenster bestimmt. (Da an den Rändern des Zählrohrfensters die Zählrohrempfindlichkeit nachläßt, wird empfohlen, vor das Fenster eine Blende mit etwas geringerer Öffnung als der Fensteröffnung zu schalten und den Durchmesser der Blendenöffnung $2r$ zu setzen.)

Man gebe eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen Zählrate und Quadrat des Abstandes $\left[z = f\left(\frac{1}{a^2}\right)\right]$.

Gleichzeitig berechne man die Geometriefaktoren G für verschiedene Abstände und zeichne $\frac{1}{G} = f(a)$.

Die in verschiedenen Abständen gemessenen Zählraten müssen mit den dazugehörigen $\frac{1}{G}$-Werten multipliziert zu gleichen Zählraten $z_{4\pi}$ führen; das sind die Zählraten, die mit einem Zählrohr von gleicher Empfindlichkeit und dem Raumwinkel 4π gezählt werden würden. Man kontrolliere auf diesem Wege die Brauchbarkeit der Beziehung $\frac{1}{G} = f(a)$.

4.1.5. Beispiel

Die Messungen wurden mit einem Glockenzählrohr vom Typ VA-Z-320 Nr. 1300 durchgeführt (Arbeitsspannung 1170 Volt). Als Strahler wurde ein 0,025 μc starkes ^{204}Tl-Präparat (auf Zaponlack) verwendet. Die Abb. 23 und 24 geben die Beziehungen $z = f\left(\frac{1}{a^2}\right)$ und $\frac{1}{G} = f(a)$ wieder ($r = 1{,}35$ cm).

In Tabelle 10 sind die aus den einzelnen Messungen berechneten Werte $z_{4\pi}$ eingetragen.

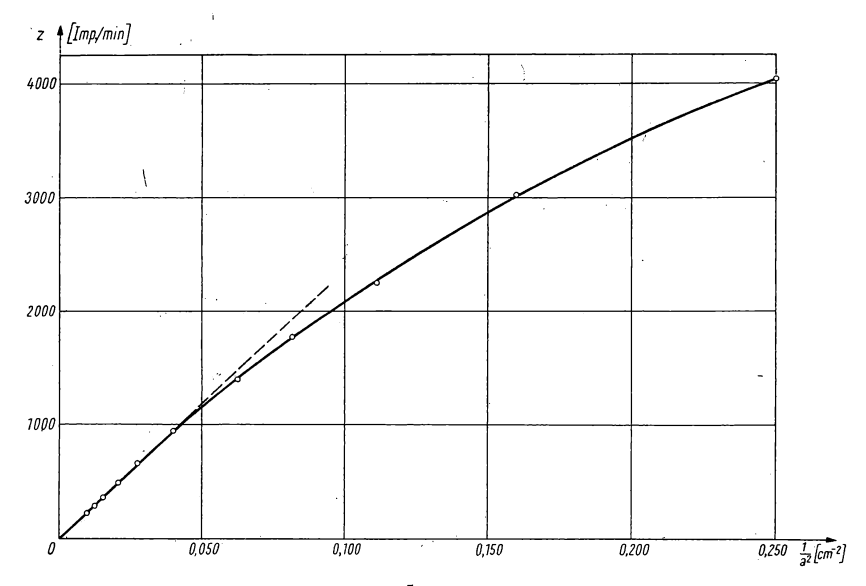


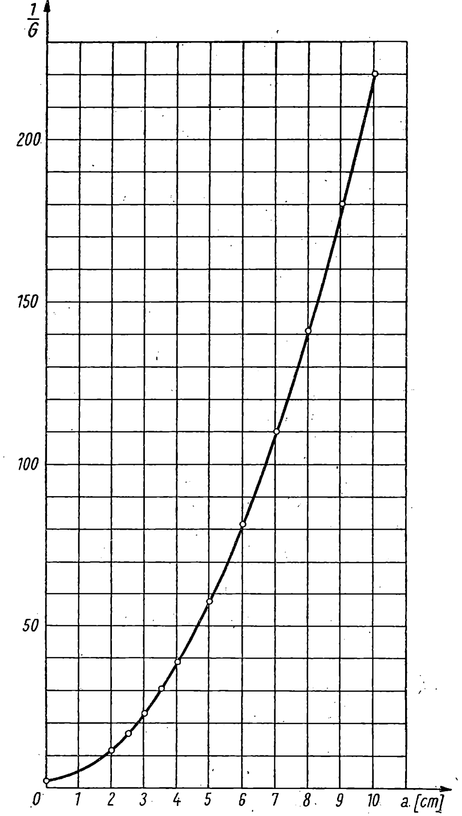
Abb. 23. Zählrate z als Funktion von $\frac{1}{a^2}$ (a = Abstand: Präparat—Zählrohrfenster)

Tabelle 10: Korrektur der in verschiedenen Abständen a gemessenen Zählraten auf den Raumwinkel 4π

Abstand a (cm)	G	$\frac{1}{G}$	$z = z_p - z_0$ (Imp./min)	$z \cdot \frac{1}{G} = z_{4\pi}$ (Imp./min)
10	0,00455	220	230	50600
9	0,00554	180,5	278	50200
8	0,00709	141	359	50600
7	0,00905	110,5	484	53300
6	0,01220	81,8	647	53000
5	0,01730	57,8	941	54400
4	0,026	38,5	1383	53200
3,5	0,033	30,3	1760	53400
3	0,044	22,7	2253	51200
2,5	0,060	16,7	3020	50400
2	0,086	11,6	4036	47000

Der Abb. 23 entnimmt man, daß die Zählrate mit dem Quadrat des Abstandes abnimmt, daß sich jedoch ein proportionaler Zusammenhang zwischen z und $\frac{1}{a^2}$ nur für große Abstände ($a > 4$ cm) ergibt. Nur für größere Abstände kann das Präparat als punktförmig angesehen werden.

Die in Tabelle 10 auf den Raumwinkel 4π korrigierten Zählraten beweisen die Nützlichkeit einer Korrekturkurve (Abb. 24), wie sie vor allen Dingen beim Vergleich von zwei in verschiedenen Abständen gemessenen Präparaten zur Anwendung kommt. Zu bemerken ist jedoch, daß die in der letzten Spalte der Tabelle 10 berechneten Werte $z_{4\pi}$ noch keineswegs die wahren Zählraten sind; zur Ermittlung dieser bedarf es noch einiger weiterer Korrekturen.



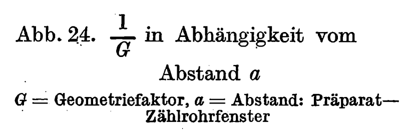


Abb. 24. $\frac{1}{G}$ in Abhängigkeit vom Abstand a

G = Geometriefaktor, a = Abstand: Präparat—Zählrohrfenster

4.2. Aufgabe

Der Rückstreufaktor

4.2.1. Aufgabenstellung

Der Rückstreufaktor für einen auf einer Unterlage befindlichen β-Strahler ist in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Unterlage und von der Ordnungszahl des als Unterlage verwendeten Materials zu bestimmen.

4.2.2. Grundlagen

Befindet sich die radioaktive Substanz auf einer Unterlage, so können dem Zählrohr ursprünglich abgewandte emittierte Teilchen durch RUTHERFORDsche Vielfachstreuung so zurückgestreut werden, daß sie das Zählrohr erreichen und somit die Zählrate um einen Faktor f_R erhöhen. Der Rückstreufaktor f_R steigt mit zunehmender Schichtdicke an, erreicht schließlich einen Sättigungswert f_R^S, wenn die Dicke gleich der halben Reichweite ($R/2$) der β-Teilchen ist. Praktisch wird maximale Rückstreuung schon bei der Schichtdicke $d = 0{,}2\,R$ erreicht. Der Rückstreufaktor f_R wächst um so schneller mit der Schichtdicke d(mg/cm^2) an, je niedriger die Energie der β-Strahlung und je höher die Ordnungszahl des Rückstreumaterials ist (analog der Abhängigkeit der COULOMB-Streuung von Energie und Ordnungszahl).

Die Sättigungswerte f_R^S sind energieunabhängig für Energiewerte zwischen 0,3 und 2,3 MeV. (In diesem Bereich tritt mit zunehmender Energie gerade Kompensation zwischen Abnahme des Streuwirkungsquerschnittes für das betreffende Material und Zunahme der durch die Elektronen getroffenen Kerne ein.)

(Die Rückstreufaktoren für Positronenstrahlung sind geringer als entsprechende für Elektronenstrahlung wegen des geringeren relativistischen COULOMBschen Streuwirkungsquerschnittes für Positronen.) Da die Schichtdicke der Unterlage die Zählrate wesentlich beeinflußt, arbeitet man in der Praxis, um gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, am besten mit sehr dünnen Unterlagen (Zaponlack, Formvar-Folie, Zellulose, Movilit), für welche der Faktor $f_R = 1$ gesetzt werden darf, oder man verwendet dicke Unterlagen, für die $f_R = f_R^S$ gesetzt werden kann und die Rückstreuung somit von Schwankungen in der Schichtdicke unabhängig wird. (Siehe hierzu auch Aufgabe 5.3.)

4.2.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung mit Glockenzählrohr in Kunststoffgehäuse mit Bleischutz,
2 punktförmige β-Strahlpräparate mit verschiedenen Energien auf sehr dünner Unterlage,
1 Satz Aluminiumrückstreufolien,
1 Satz dicke Rückstreufolien (Sättigungsdicken) aus Materialien verschiedener Ordnungszahlen.

4.2.4. Arbeitsanleitung

Zunächst werden wieder Arbeitsspannung und Nullwert z_0 eines in einem Kunststoffgehäuse mit Bleischutz (wie in Abb. 22) befindlichen Glockenzählrohres bestimmt. Dann wird ein auf einer sehr dünnen Unterlage befindliches punktförmiges β-Strahlpräparat in einen mittleren Abstand vom Zählrohrfenster gebracht und die Zählrate $z_{(\text{ohne})}$ bestimmt. Schiebt man eine Rückstreufolie der Dicke d (mg/cm²) dicht unter das Präparat, so erhält man die Zählrate $z_{(\text{mit})}$.

Der Rückstreufaktor f_R ergibt sich aus:

$$\boxed{f_R = \frac{z_{(\text{mit})} - z_0}{z_{(\text{ohne})} - z_0}} .$$

Man untersuche die Veränderung des Rückstreufaktors mit zunehmender Dicke der Präparatunterlage d (mg/cm²) bei Aluminium und zeichne $f_R = f(d)$. Mit anwachsender Schichtdicke nähert sich der Rückstreufaktor dem Sättigungswert f_R^S.

Wie groß sind f_R^S und die Sättigungsrückstreudicke für Aluminium?

Man wiederhole die Messung mit einem zweiten β-Strahler unterschiedlicher Energie und diskutiere den Kurvenverlauf $f_R = f(d)$ für beide Präparate. (Geeignet sind z. B. ^{204}Tl mit $E_{max} = 0{,}764$ MeV und ^{32}P mit $E_{max} = 1{,}708$ MeV.)

Weiterhin untersuche man die Abhängigkeit des Sättigungsrückstreufaktors f_R^S von der Ordnungszahl des rückstreuenden Materials und trage f_R^S in Abhängigkeit von der Ordnungszahl auf.

Da nach der RUTHERFORDschen Formel die Vielfachstreuung proportional mit $\sqrt{Z}$ anwächst, ist zu prüfen, ob eine $\sqrt{Z}$-Abhängigkeit vorliegt.

Während nach der hier angewandten Methode zur Bestimmung des Rückstreufaktors Ergebnisse von BURTT [9] und unabhängig von GLENDENIN und SOLOMON [10] vorliegen, haben die beiden zuletzt genannten Autoren auch noch ein anderes Verfahren erprobt, indem sie das Präparat direkt auf die rückstreuende Unterlage aufbrachten; die Werte für f_R^S liegen dann etwas höher.

4.2.5. Beispiel

Gezeigt wird hier das Ergebnis einer Rückstreumessung mit einem 0,025 μc ^{204}Tl-Präparat auf Zaponlack.

Abb. 25 zeigt $f_R = f(d)$ für Aluminium. Der Wert des Sättigungsrückstreufaktors wird mit 1,25 und die Sättigungsrückstreudicke mit 80 mg/cm² entnommen.

In Abb. 26 ist die Abhängigkeit von f_R^S von der Ordnungszahl des rückstreuenden Materials dargestellt. Die $\sqrt{Z}$-Abhängigkeit ist bestätigt.

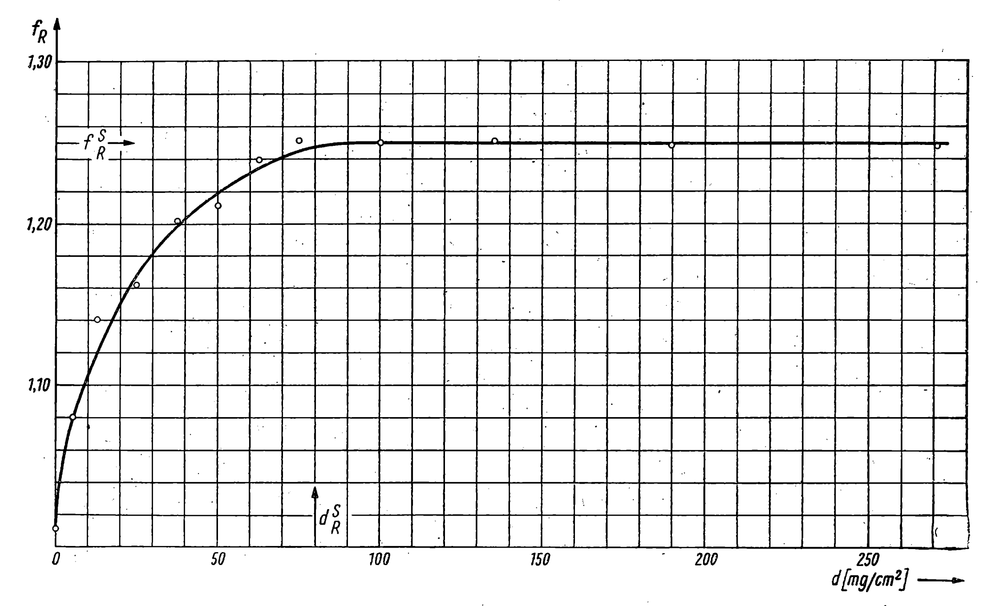


Abb. 25. Rückstreufaktor f_R als Funktion der Dicke der Aluminiumschicht d (mg/cm²)

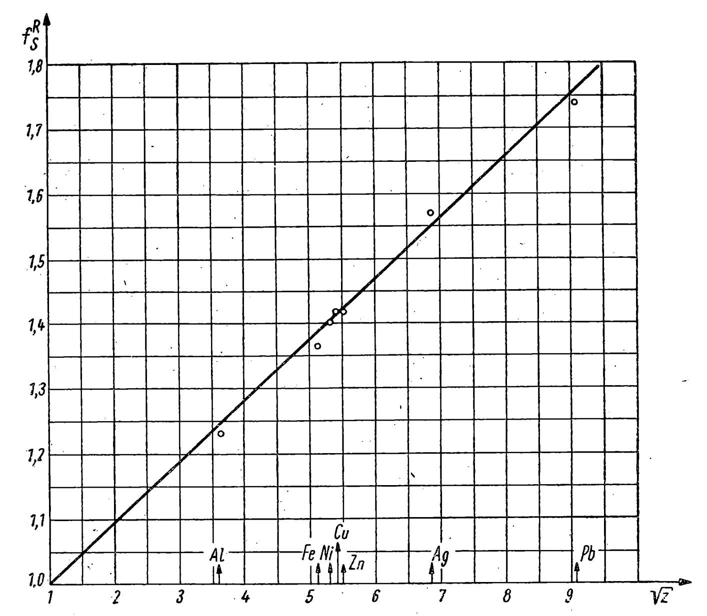


Abb. 26. Beziehung zwischen Sättigungsrückstreufaktor und Ordnungszahl

4.3. Aufgabe
Absorptionsmessungen

4.3.1. Aufgabenstellung

Die Absorption von β-Strahlen in Luft (auf dem Wege vom Präparat zum Zählrohrfenster) und im Zählrohrfenster ist zu bestimmen.

4.3.2. Grundlagen

Befindet sich der β-Strahler in einem größeren Abstand a vom Zählrohrfenster, so verliert das β-Teilchen durch Absorptions- oder Streuprozesse in Luft Energie und kann hierdurch möglicherweise das Glockenzählrohr nicht mehr erreichen. Weitere Verluste an Zählrohrimpulsen können dadurch eintreten, daß an Luftmolekülen gestreute β-Teilchen außerhalb des Raumwinkels Ω (siehe Abb. 22 in 4.2.) gelangen oder vom Zählrohrfenster selbst absorbiert werden, ohne in das Zählrohrinnere zu gelangen.

Auch für β-Strahlung (kontinuierliches Energiespektrum) hat das exponentielle Absorptionsgesetz näherungsweise Gültigkeit:

$$z(d) = z(o) \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right) d},$$

wenn $z(o)$ die vom Glockenzählrohr gezählte Impulsrate ohne Absorber und $z(d)$ diejenige nach Absorption in der Schichtdicke $d\,(g/\text{cm}^2)$ ergibt.

Hingewiesen sei auf den verschiedenen Charakter der Absorptionsprozesse von γ-Strahlung (Verlust von γ-Quanten[1] durch Bildung von Sekundärelektronen durch Photoeffekt und Paarbildungseffekt) und β-Strahlung (Verminderung der Energie durch Anregungsprozesse und Ionisationswirkung und Verlust einer bestimmten Anzahl in einer Richtung fliegenden Teilchen durch Ablenkung [Streuung]).

Da der Absorptionskoeffizient für β-Strahlung in Glimmer, Luft und Aluminium nahezu den gleichen Wert hat, ist es sehr einfach, durch Aufnahme der Absorptionskurve für Aluminium, die Absorption in Luft und im Glimmerzählrohrfenster zu

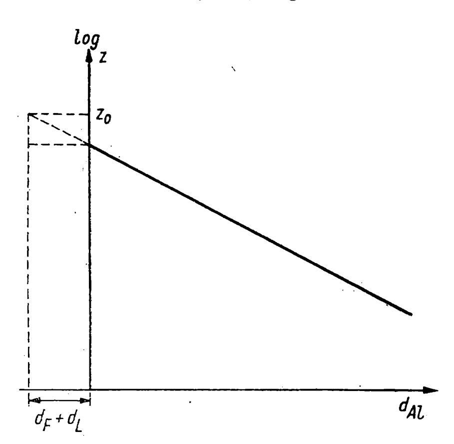


Abb. 27. Schema zur Ermittlung der Absorption von β-Strahlen in Luft und Zählrohrfenster

[1] COMPTON-Effekt führt nicht zum Verlust des γ-Quants, sondern zur Energieschwächung des Quants.

bestimmen. Das Absorptionsgesetz für totale Absorption lautet dann:

$$z(d_F + d_L + d_{\mathrm{Al}}) = z(d_F + d_L)\, e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right) d_{\mathrm{Al}}}.$$

Trägt man z als Funktion von d_{Al} auf halblogarithmischem Papier auf, so erhält man eine gerade Linie wie die ausgezogene Gerade in Abb. 27.

Extrapoliert man diese Gerade über $d_{\mathrm{Al}} = 0 = d_F + d_L$ hinaus, so entnimmt man der Abbildung den Wert für die Zählrate z_0 bei Absorption $d_F + d_L + d_{\mathrm{Al}} = 0$ und hieraus den Absorptionsfaktor

$$f_{F+L} = \frac{z(d_F + d_L)}{z(o)} = e^{-\frac{\mu}{\varrho}(d_F + d_L)}.$$

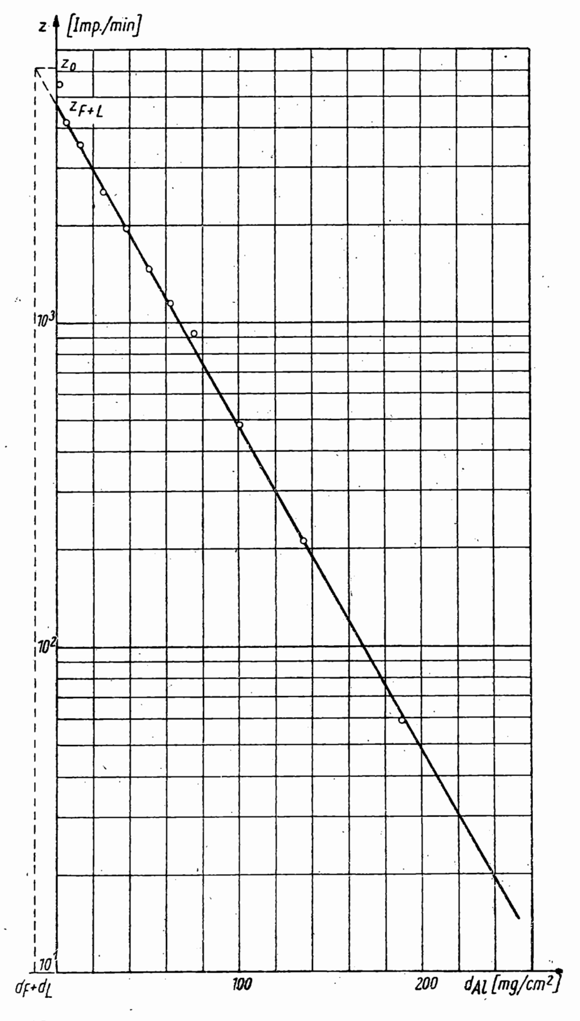


Abb. 28. Absorptionskurve für ^{204}Tl-β-Strahlung und Aluminium; Ermittlung der Absorption der Strahlung auf dem Wege vom Präparat bis ins Zählrohrinnere

4.3.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung mit Glockenzählrohr in Gehäuse,
1 β-strahlendes, punktförmiges Präparat,
1 Satz Aluminiumabsorber.

4.3.4. Arbeitsanleitung

Nachdem Zählrohrarbeitsspannung und Nullwert bestimmt sind, bringt man zwischen Zählrohrfenster und den β-Strahler Aluminiumschichten verschiedener Dicke und ermittelt die dazugehörigen Zählraten. Der Aluminiumabsorber ist dicht unter das Zählrohrfenster zu schieben. (Befindet sich der Absorber in größerem Abstand vom Zählrohrfenster, etwa dicht über dem Präparat, so kann eine Zunahme der Zählrate durch den Absorber erfolgen, weil z. B. mehr Teilchen durch

Streuung in das Zählrohr gelangen als Verluste durch Absorption und herausgestreute Strahlen zu kompensieren vermögen.)

Man zeichne auf halblogarithmischem Papier die Absorptionskurve und ermittele, wie in 4.3.2. beschrieben, den Absorptionsfaktor f_{F+L}, der den Verlust der gezählten Teilchen durch Absorption im Fenster und in der Luft angibt.

(Die Methode ist, was die Absorption in Luft betrifft, nicht ganz exakt, da Verluste in Luft nicht nur durch Absorption in Luft, sondern auch durch Streuung auftreten.)

4.3.5. Beispiel

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Glockenzählrohr vom Typ VA-6-21-520 durchgeführt.

Als β-Strahler wurde ein punktförmiges ^{204}Tl-Präparat verwendet, das sich auf einem dicken Plexiglas-Präparatetellerchen befand.

Abb. 28 zeigt das Ergebnis der Absorptionsmessungen.

Hieraus erhält man für die Absorption in Luft und im Zählrohrfenster folgenden Wert:

$$f_{F+L} = \frac{4700}{6100} = \underline{0{,}77}.$$

4.4. Aufgabe

Bestimmung der maximalen Reichweite und Energie von Betastrahlen durch Absorptionsmessungen mit dem Glockenzählrohr

4.4.1. Aufgabenstellung

Die maximale Reichweite und Energie der β-Strahlung eines reinen β-Strahlers sind durch Absorptionsmessungen mit dem Glockenzählrohr zu bestimmen.

4.4.2. Grundlagen

Ein β-Teilchen wird dann von einem Material total absorbiert, wenn es seine gesamte Energie verloren hat. Die Reichweite im Absorbermaterial hängt also von der Energie des absorbierten β-Teilchens ab. Die Reichweite eines β-Teilchens ermöglicht daher Aussagen über seine Energie. Reichweitebestimmungen können leicht durch Absorptionsmessungen durchgeführt werden.

Beim radioaktiven β-Zerfall wandelt sich ein Neutron im Kern in ein Proton unter Emission eines β-Teilchens und eines Neutrinos um. Die Umwandlungsenergie wird auf das Zerfallselektron und das Neutrino so verteilt, daß die β-Teilchen eines radioaktiven Strahlers (einfaches Spektrum) ein Energiespektrum bilden ($0 \cdots E_{\max}$). Erhält das Zerfallselektron die gesamte Energie, so liegt die maximale Energie $E_{\max}$ vor.

^{59}Fe z. B. hat ein komplexes β-Spektrum, bestehend aus drei übereinandergelagerten kontinuierlichen Energiespektren.

Nimmt man die Absorptionskurve für einen einfachen β-Strahler — am besten auf halblogarithmischem Papier — auf, indem man

$$\frac{z_{\text{mit}}}{z_{\text{ohne}}} = f(d) = \frac{I}{I_0}$$

zeichnet, so erhält man einen Intensitätsabfall mit wachsender Schichtdicke des Absorbers, wie dies Abb. 29a zeigt. Für größere Schichtdicken wird ein Abweichen von der steilen Abfallskurve beobachtet; es erfolgt ein allmählicher

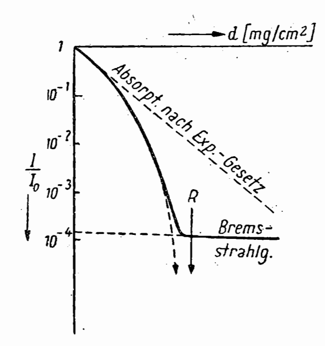


Abb. 29a. Absorptionskurve für einen reinen β-Strahler mit einfachem Energiespektrum

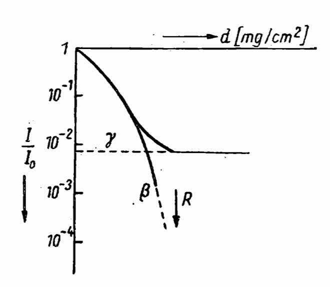


Abb. 29b. Absorptionskurve für einen β-Strahler mit einfachem Energiespektrum und γ-Strahlung

Übergang in eine durch Bremsstrahlung der energiereichsten Elektronen entstehende Untergrundkurve. Nach Subtraktion dieser von der Meßkurve erhält man einen steilen Abfall mit asymptotischer Näherung an eine senkrechte Gerade im Abstand $d = R$. R bedeutet die Reichweite der energiereichsten Elektronen des β-Spektrums.

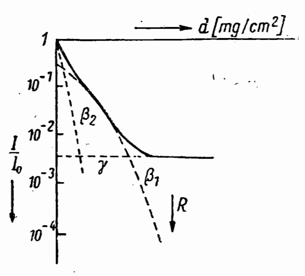


Abb. 29c. Absorptionskurve für einen β-Strahler mit komplexem (2fach) Energiespektrum und γ-Strahlung

Einen etwas anderen Verlauf zeigen die Kurven, wenn ein einfaches β-Spektrum mit γ-Strahlung oder ein komplexes β-Spektrum mit γ-Strahlung vorliegt (Abb. 29b und c).

Zur Bestimmung der Reichweite R gibt es mehrere Methoden: Entweder man ermittelt R nach Aufnahme der Absorptionskurve durch Ziehen der vertikalen Asymptote (Abb. 29a), oder man verwendet die Vergleichsmethode nach FEATHER [11], indem man die Absorptionskurve des zu untersuchenden Strahlers mit der Absorptionskurve einer Vergleichssubstanz, von welcher die Reichweite genau bestimmt ist, vergleicht, oder das analytische Gesetz der

Absorptionskurve ist bekannt (z. B. nach HUGHES, EGGLER und HUDDLESTON [12] ($I(d) = \text{const}\,(R - d)^4$) und KATZ [13]), und man extrapoliert in der graphischen Darstellung $I^{1/4} = f(d)$ auf die Reichweite $R(I = 0,\ d = R)$. Ist die Reichweite bekannt, so läßt sich die maximale Energie nach dem von FLAMMERSFELD [14] empirisch gefundenen Zusammenhang, der für Energien zwischen 0 ··· 3 MeV Gültigkeit hat, ermitteln, wobei R in g/cm² anzugeben ist:

$$E_{\max} = 1{,}92\sqrt{R_{\max}^2 + 0{,}22\,R_{\max}}\ (\text{MeV}).$$

(Zu berücksichtigen ist, daß die auf experimentellem Wege durch Absorptionsmessungen erhaltene Reichweite etwas zu kurz ist. Die wahre Bahn eines β-Strahles verläuft nicht geradlinig, sondern, wegen der Ablenkung der Teilchen durch Streuung, auf Zickzackbahnen.)

4.4.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung mit Glockenzählrohr in Zählgehäuse,
1 β-Strahler,
1 Satz Aluminiumabsorber.

4.4.4. Arbeitsanleitung

Nach Ermittlung des Arbeitspunktes des Glockenzählrohres und des Nullwertes werden die Zählraten (1% Genauigkeit!) bei verschiedenen Absorberdicken gemessen, wobei die Absorber möglichst dicht unter das Zählrohr zu schieben sind. Man trägt die Zählraten (nach Abzug des Nullwertes) als Funktion der Absorberdicke d (in mg/cm²) am besten auf halblogarithmischem Papier auf. Die Absorberdicke d, durch die gerade keine β-Teilchen mehr hindurchkommen, entspricht der maximalen Reichweite der β-Strahlung. Die Absorptionskurve für dickere Schichten muß besonders genau gemessen werden!

Liegen zwei verschiedene β-Energiespektren vor, so zeigt die Absorptionskurve zu Anfang einen wesentlich stärkeren Abfall. Verlängert man den letzten Bogen der Absorptionskurve und bildet die Differenz zwischen der Absorptionskurve und der Verlängerung, so erhält man eine Zählrate z_2, die von der schwächeren β-Komponente herrührt.

Zeichnet man ein neues Diagramm, $\log z_2 = f(d)$, so kann man aus diesem entsprechend die maximale Reichweite der schwächeren β-Komponente entnehmen und die Energie berechnen.

(Zu erwähnen ist noch, daß die Absorptionskurven eine geringe Abhängigkeit vom Material [Ordnungszahl] zeigen. Für energiereichere β-Strahlung verwendet man besser Kupfer oder Messing als Absorbermaterial.)

4.4.5. Beispiel

Die Messung wurde mit einem 3 μc starken ^{204}Tl-Präparat durchgeführt. Als Absorbermaterial wurde Aluminium verwendet. Aus Abb. 30 entnimmt man die maximale Reichweite der ^{204}Tl-β-Strahlung zu $R_{max} = 295$ mg/cm^2.

Hieraus ergibt sich die maximale Energie E_{max} zu:

$$1{,}92\sqrt{0{,}295^2 + 0{,}22 \cdot 0{,}295} = \underline{0{,}749 \text{ MeV}}$$

(Literaturwert 0,764 MeV).

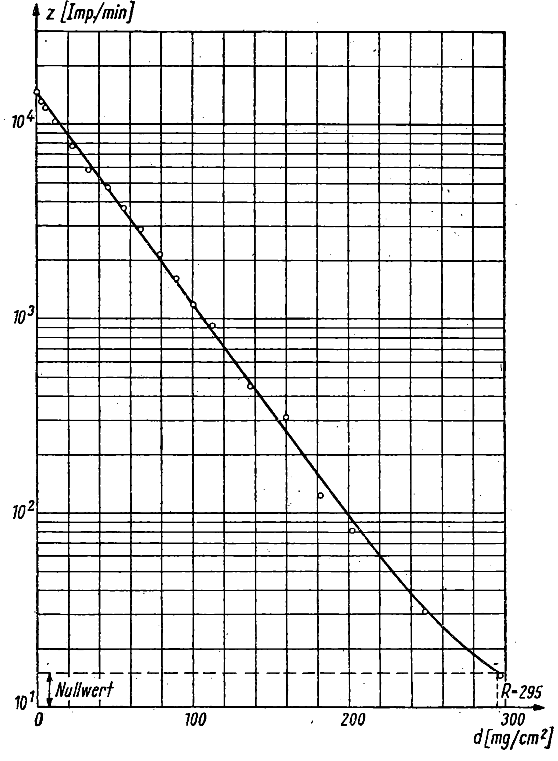


Abb. 30. Ermittlung der Reichweite von ^{204}Tl-β-Strahlung in Aluminium

4.5. Aufgabe

^{14}C-Selbstabsorption

4.5.1. Aufgabenstellung

Es sind etwa 10 Stück mit ^{14}C markierte $BaCO_3$-Präparate konstanter spezifischer Aktivität von verschiedener Schichtdicke (mg/cm^2) herzustellen, und die Selbstabsorptionskurve ist aufzunehmen. Die Selbstabsorptionskorrekturfaktoren sind zu ermitteln und in Abhängigkeit von der Schichtdicke graphisch darzustellen.

4.5.2. Grundlagen

Bei der Messung von radioaktiven Präparaten können oft erhebliche Fehler, die durch Selbstabsorption der Strahlung innerhalb der Proben hervorgerufen werden, auftreten. Besonders die energieärmeren β-Strahler, wie z. B. Kohlenstoff-14 und Schwefel-35, zeigen schon bei sehr dünnen Präparaten Selbstabsorption. Während beim Phosphor-32 ($E_{max} = 1{,}708$ MeV) bis etwa 30 mg/cm^2 Schichtdicke die Selbstabsorption vernachlässigbar klein ist, werden bei Kohlenstoff-14-Proben ($E_{max} = 0{,}156$ MeV) von 1 mg/cm^2 bereits 13% der β-Strahlung in der Substanz absorbiert. Es ist theoretisch möglich, die Selbstabsorption rechnerisch genau zu erfassen. Da aber in die Rechnung

eine Reihe schwer reproduzierbar zu erfassender experimenteller Größen, wie Probendicke, Geometrieverhältnisse, Rückstreuung usw. eingeht, läßt sich praktisch keine sehr genaue Berechnung durchführen.

Für β-Strahler mit Energien unter 200 keV hat man empirische Gleichungen aufgestellt, die in gewissen Bereichen die Verhältnisse sehr gut wiedergeben. So zeigte LIBBY [15], daß die Reichweite R (mg/cm²) nach folgender Gleichung zu berechnen ist:

$$R = E_{max}^{5/3}/150$$

(E_{max} = obere Grenzenergie in keV), der Absorptionsfaktor nach:

$$\mu \approx 5/R$$

und die Halbwertsdicke nach:

$$d_{1/2} = \ln 2/\mu \approx 0{,}14\,R.$$

Der Korrekturfaktor $c = \frac{z}{z_w}$, mit dessen Hilfe man die wahre Zählrate z_w (ohne Selbstabsorption) berechnen kann, läßt sich nach folgender Näherungsgleichung für eine Probe der Schichtdicke d ermitteln:

$$c = f\,\frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d}$$

(f = empirischer Faktor).

In der Praxis hat man meist Vergleichsmessungen durchzuführen; deshalb wird entweder mit sehr geringen oder mit sehr großen Schichtdicken gearbeitet. Im ersten Falle soll die Schicht so dünn sein, daß keine oder nur vernachlässigbar geringe Selbstabsorption in Erscheinung tritt. Sind die Radioelemente durch Trägermengen stark verdünnt, so arbeitet man gern mit „unendlicher" Schichtdicke. Die Mindestdicke solcher Präparate muß gleich der Reichweite R sein. Praktisch reichen Schichten von 0,75 R aus, weil die Strahlung aus den untersten Schichten sehr gering ist und die Strahlenabsorption in der Zählrohrwand (Fenster) noch hinzu gerechnet werden muß. Jede Erhöhung der Schichtdicke bringt dann keinen weiteren Anstieg der gemessenen Aktivität mehr. Dadurch werden die Messungen unabhängig von der Schichtdicke und liefern der spezifischen Aktivität der Proben proportionale Zählraten.

Liegt die Schichtdicke zwischen beiden Extremen, so müssen bei Vergleichsmessungen immer die Schichtdicken konstant gehalten werden. Diese Arbeitsweise ist sehr umständlich, so daß man lieber mit unterschiedlichen Präparatdicken arbeitet und Korrekturen mittels des Selbstabsorptionskorrekturfaktors c durchführt. Soll ein Meßwert auf die Schichtdicke Null umgerechnet werden, so braucht nur durch c dividiert zu werden. Die hier gestellte Aufgabe hat das Ziel, die Selbstabsorptionskurve für Radiokohlenstoff nach der Methode konstanter spezifischer Aktivität experimentell zu ermitteln.

4.5.3. Zubehör

1 g $BaCO_3$ (^{14}C-markiert, spezifische Aktivität 5 μc/g; Herstellung siehe Aufgabe 35.1.),
1 Achatmörser,
Isopropylalkohol,
1 Heber,
10 Al-Schälchen,
1 Ultrarot-Lampe,
1 komplette Meßanordnung.

4.5.4. Arbeitsanleitung

Das getrocknete $BaCO_3$ wird in einem Mörser unter Isopropanol fein zerrieben und suspendiert. Mittels eines Hebers bringt man verschiedene Sub-

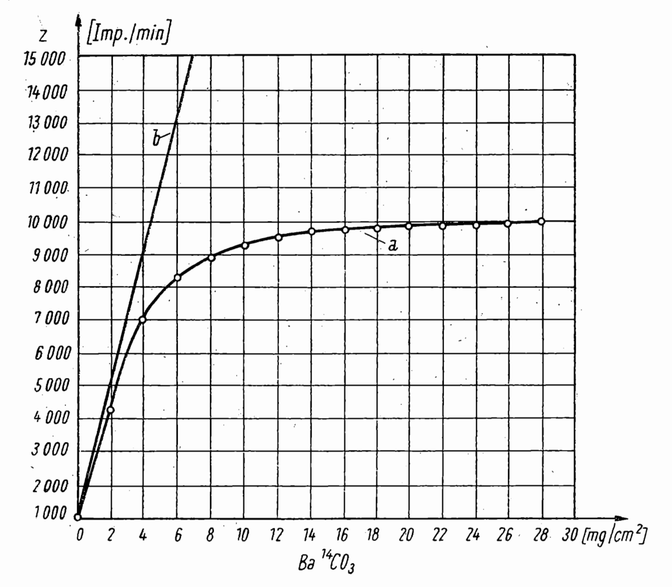


Abb. 31. Selbstabsorption der ^{14}C-β-Strahlung im $BaCO_3$

Kurve *a* — gemessene Zählrate als Funktion der Schichtdicke des Präparates; Kurve *b* — theoretischer Verlauf der Kurve $z = f(\text{mg/cm}^2)$ bei Selbstabsorption Null

stanzmengen auf 10 gewogene Al-Schalen. Nachdem der Alkohol unter einer Ultrarot-Lampe vorsichtig abgedampft ist, werden die Schälchen wieder gewogen und die Schichtdicke (mg/cm²) wird bestimmt. Es empfiehlt sich, etwa 1, 2, 3, 5, $7^1/_2$, 10, 15, 20, 25 und 30 mg/cm² aufzutragen. Nun werden die Zählraten gemessen und die Ergebnisse in ein Diagramm (Ordinate: Zählrate, Abszisse: Schichtdicke in mg/cm²) eingetragen. Die einzelnen Proben müssen

glatte Oberflächen besitzen. Treten, besonders beim Trocknen, Risse auf, so muß nochmals mit dem Alkohol vorsichtig eingedampft werden.

Verlängert man den ersten geradlinigen Teil der Kurve, so ist hierdurch die Zählrate z_w, die ohne Selbstabsorption gemessen würde, anzugeben.

Schließlich berechnet man die Selbstabsorptionskorrekturfaktoren für die einzelnen Schichtdicken und trägt sie graphisch gegen die Schichtdicke auf. Mit Hilfe dieser Korrekturfaktoren lassen sich stets die wahren Zählraten leicht ausrechnen und somit Vergleichsmessungen auch bei unterschiedlichen Schichtdicken durchführen.

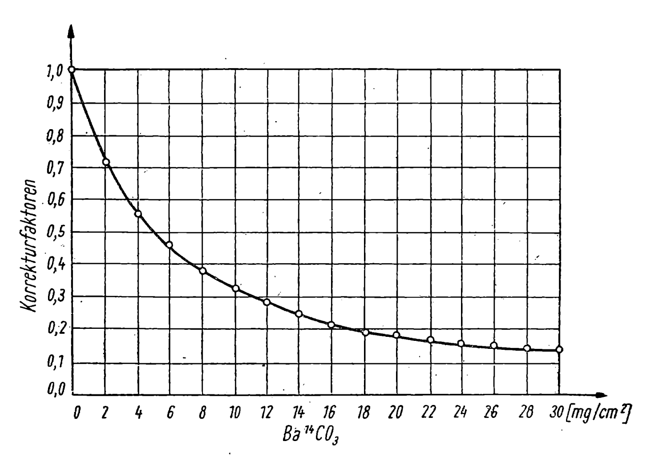


Abb. 32. Selbstabsorptionskorrekturkurve für ^{204}Tl und $Ba^{14}CO_3$

Anmerkung: Anstelle der ^{14}C-Selbstabsorptionskurve kann die Selbstabsorptionskurve des Schwefels mit $Ba^{35}SO_4$ aufgenommen werden. Da die β-Energie des ^{35}S ($E_{max} = 0{,}168$ MeV) nur wenig über der des ^{14}C liegt, werden ähnliche Ergebnisse erhalten. Da sich $BaSO_4$ gut in Wasser suspendieren läßt, ist die Herstellung der Präparate verschiedener Schichtdicken arbeitstechnisch bequemer. Dem weniger Geübten soll zum Studium der Selbstabsorptionserscheinungen die Verwendung des $BaSO_4$ empfohlen werden.

Man suspendiert etwa 1 g $BaSO_4$, das mit ^{35}S markiert ist (spezifische Aktivität $\sim 5\,\mu c/g$) in etwa 50 ml Wasser und arbeitet wie beschrieben weiter.

4.5.5. Beispiel

Zunächst wurde, wie in Aufgabe 35.1. beschrieben, von einer $BaCO_3$-Probe mit der spezifischen Aktivität 25 mc/g durch Verdünnung $BaCO_3$ von der spezifischen Aktivität $5\,\mu c/g$ hergestellt. Ein Teil des Bariumkarbonats wurde in Alkohol aufgeschlämmt und in verschiedenen Portionen auf Al-Schälchen gebracht. Die mit einem dünnwandigen Glockenzählrohr ermittelten Zählraten sind nach Abzug des Nullwertes in Abhängigkeit von der aufgetragenen $BaCO_3$-Menge (mg/cm²) in der Abb. 31a dargestellt. Kurve b stellt den Zuwachs der Aktivität dar, wenn keine Selbstabsorption auftreten würde. Dividiert man die gemessene Zählrate durch die wahre Zählrate, die ohne Selbstabsorption auftreten würde, so erhält man die in Abb. 32 eingetragenen Selbstabsorptionskorrekturfaktoren.

Literatur

[1] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 80—94.

[2] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Göttingen 1952, S. 30—38.

[3] SCHWIEGK, H., Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, Göttingen 1952, S. 1—75.

[4] PUTMAN, J. L., Brit. J. Radiology *23*, 46, 1950.

[5] SIEGBAHN, K., Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, Amsterdam 1955, S. 1—23.

[6] FÜNFER, E., und H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Karlsruhe 1954, S. 141—171.

[7] KMENT, V., und A. KUHN, Das GEIGER-MÜLLER-Zählrohr, Leipzig 1953, S. 1—29.

[8] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957, S. 85—111.

[9] BURTT, B. P., Nucleonics, *5*, 28, 1949.

[10] GLENDENIN, L. E., and A. K. SOLOMON, Science *112*, 623, 1950.

[11] FEATHER, N., Proc. Cambridge Philos. Soc. *34*, 599, 1938.

[12] HUGHES, D. J., C. EGGLER and C. M. HUDDLESTON, Phys. Rev. *75*, 515, 1949.

[13] KATZ, L., A. S. PENFOLD, H. J. MOODY, R. N. HASLAM and H. E. JOHNS, Phys. Rev. *77*, 289, 1950.

[14] FLAMMERSFELD, A., Naturforsch. *2a*, 370, 1947.

[15] LIBBY, W. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *2*, 19, 1947.

5. GRUPPE

RELATIVE AKTIVITÄTSBESTIMMUNG VON BETASTRAHLPRÄPARATEN MIT DEM GLOCKENZÄHLROHR

Einführung [1], [2], [3]: Relative Aktivitätsbestimmungen werden Absolutmessungen vorgezogen, weil sie im allgemeinen leichter durchführbar sind.

Sie können in Fällen angewendet werden, wo es z. B. überhaupt nur auf einen Aktivitätsvergleich ankommt, oder sie können auch zu genauen Aktivitätsaussagen führen, wenn als Vergleichspräparat ein schon nach einer der in Gruppe 6 beschriebenen Methoden absolut geeichtes radioaktives Präparat vorliegt. Sind die zu vergleichenden Präparate verhältnismäßig schwach, so daß noch Einzelteilchenzählungen vorgenommen werden können, so empfiehlt sich, die Vergleichsmessung mit einem Glockenzählrohr durchzuführen, das sich in einer Anordnung mit guten definierten geometrischen Verhältnissen befindet. Liegen stärkere Präparate vor, so wird man zur Messung z. B. eine Aluminium-Ionisationskammer verwenden (10. Gruppe).

Die relative β-Strahlmessung gestattet die Bestimmung der absoluten Aktivität eines Präparates (N_x) durch Vergleich mit einem Präparat bekannter Aktivität (N) (Standard!), indem das Verhältnis N_x/N ermittelt wird.

Zerfallen in einem radioaktiven Präparat N Atome in der Zeiteinheit und werden dabei N Teilchen ausgestrahlt, so zählt man in einer einfachen Zählanordnung (Abb. 33) nur z Teilchen ($z < N$). Nur ein sehr geringer Teil der vom Präparat emittierten Teilchen gelangt in das Zählrohr und löst Zählimpulse aus. Das Verhältnis

$$\frac{z}{N} = A_w$$

wird der absolute *Wirkungsgrad* der Zählanordnung genannt.

Der absolute Wirkungsgrad wird durch eine große Anzahl apparativer Bedingungen bestimmt:

Zur direkten Bestimmung der Aktivität N eines Präparates müßte durch eine große Anzahl von Messungen (Bestimmung der einzelnen Korrekturfaktoren) A_w ermittelt werden (siehe Versuch 6.1.).

Es gilt

$$z = N \cdot A_w = N \cdot G \cdot \varepsilon_\beta \cdot f_M \cdot f_A \cdot f_R \cdot f_U \cdot f_S \cdot f_\tau;$$

hierin ist

G der Geometriefaktor (siehe Aufgabe 4.1.),

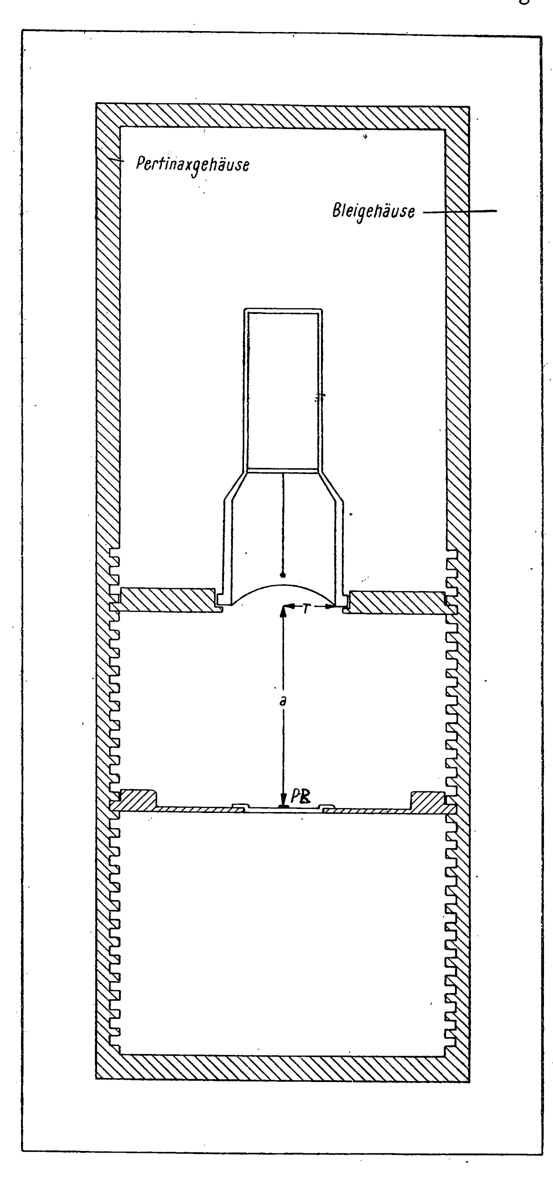


Abb. 33
Einfache Glockenzählrohranordnung, bestehend aus Glockenzählrohr mit Präparat *PR* im Abstand *a* vom Zählrohrfenster in Gehäuse

f_A der Absorptionsfaktor, der die Absorption der Strahlung in Luft und im Zählrohrfenster berücksichtigt (siehe Aufgabe 4.3.),
f_R der Rückstreufaktor (siehe Aufgabe 4.2.),
f_S der Faktor, der die Selbstabsorption im Präparat berücksichtigt (siehe Aufgabe 4.5),
f_τ der Totzeitkorrekturfaktor (Gruppe 2.),
f_U ist ein Faktor, der Einstreuung aus der Umgebung korrigiert, und
f_M ein Faktor für die durch Nachentladung erhöhte Zählrate.

Die beschränkte, wenn auch im Vergleich zur γ-Strahlung sehr gute Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres für β-Strahlung wird mit ε_β bezeichnet.

Wegen der großen Zahl der Korrekturfaktoren würde die Ermittlung von A_w sehr viel Zeit in Anspruch nehmen und zu einem großen Fehler des Ergebnisses führen; außerdem lassen sich einige Korrekturfaktoren nur sehr schwer genau bestimmen.

Gelingt es bei dem zu bestimmenden Präparat, alle apparativen Bedingungen genau wie bei dem bekannten Vergleichspräparat einzurichten, so daß die Korrekturfaktoren gleich groß sind, dann folgt unmittelbar, daß sich die

Zählraten (z = Zählrate vom bekannten Präparat; z_x = Zählrate vom unbekannten Präparat) wie die entsprechenden Aktivitäten N und N_x verhalten, d. h.

$$\frac{z_x}{z} = \frac{N_x}{N}$$

oder

$$N_x = \frac{z_x}{z} \cdot N.$$

Alle apparativen Bedingungen lassen sich natürlich in der Praxis nicht angleichen. Man versucht auf jeden Fall, mit so wenig wie möglich Korrekturen auszukommen. In der vorliegenden Aufgabengruppe ist eine Reihe von Beispielen für Präparate-Vergleiche aufgeführt.

Bei allen Messungen muß beachtet werden, ob Totzeitkorrekturen erforderlich sind oder nicht. In jedem Einzelfall ist zu prüfen, welche Korrekturen noch notwendig werden.

5.1. Aufgabe

Vergleich von zwei gleichartigen Betastrahlpräparaten eines Radioisotopes mit geringem Aktivitätsunterschied

5.1.1. Aufgabenstellung

Man bestimme die Aktivität eines unbekannten β-Strahlpräparates durch Vergleich mit einem gleichartigen Standardpräparat mit geringem Aktivitätsunterschied auf $\pm 1\%$ genau und gebe den absoluten Wirkungsgrad A_w der Zählrohrmessung an.

5.1.2. Grundlagen

Sind zwei Präparate desselben radioaktiven Isotopes auf gleicher Unterlage in der gleichen geometrischen Form aufgetragen und wird mit derselben Zählapparatur unmittelbar nacheinander, unter genau den gleichen apparativen Bedingungen, registriert, so darf angenommen werden, daß der absolute Wirkungsgrad A_w für beide Zählungen gleich groß ist. Man muß nur darauf achten, daß in beiden Zählungen die Totzeitkorrektur vernachlässigt werden kann. Das heißt aber, die Zählraten dürfen nicht größer als 5000 Imp./min werden. Dann gilt unmittelbar für die zu bestimmende Aktivität N_x:

$$\boxed{N_x = \frac{z_x}{z} N(\mathrm{c}),}$$

wenn N bekannt und in Curie (c) angegeben ist.

5.1.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung mit Glockenzählrohr in Gehäuse mit guter definierter Geometrie (Abb. 33),

1 geeichtes Standard-β-Strahlpräparat,
1 unbekanntes β-Strahlpräparat (beide Präparate desselben Isotopes auf gleicher Unterlage in der gleichen geometrischen Form aufgetragen mit geringem Aktivitätsunterschied).

5.1.4. Arbeitsanleitung

Nachdem die Arbeitsspannung des Glockenzählrohres ermittelt ist, wird zunächst der Nullwert des Zählrohres (in Gehäuse mit Bleischutz) bestimmt. Danach werden die Zählrate z_x des unbekannten Präparates (Nullwert stets abziehen!) und die Zählrate z des geeichten Präparates gemessen. Es ist darauf zu achten, daß die Präparate bei beiden Messungen sich in genau gleicher geometrischer Anordnung zum Zählrohr befinden (gleichen Abstand vom Zählrohrfenster halten!).

Die Aktivität des unbekannten Präparates ist nach der in 5.1.2. angegebenen Gleichung für N_x zu berechnen. Gefordert wird eine Genauigkeit von $\pm 1\%$. Der absolute Wirkungsgrad A_w der Zählrohrmessung ist nach

$$\boxed{A_w = \frac{z}{N} = \frac{z_x}{N_x}}$$

zu ermitteln.

5.1.5. Beispiel

Zum Vergleich gelangten zwei gleichartige ^{204}Tl-Präparate, Präparat Nr. 1 mit unbekannter Aktivität und Präparat Nr. 2 mit einer Aktivität von $0{,}112\ \mu c \pm 0{,}6\%$.

Die Messungen wurden mit einem in einem Bleigehäuse befindlichen Glockenzählrohr vom Typ Vakutronik VA-Z 320 Nr. 1184 und einem Zählgerät Vakutronik VA-G-21 520 durchgeführt. Die Präparate waren 9,5 cm vom Zählrohrfenster entfernt.

Die Zählrate des Präparates Nr. 1 wurde nach dem in Aufgabe 1.2. ausführlich angegebenen Verfahren zu

$$z_1 = 3285\ (\text{Imp./min}) \pm 0{,}3\%$$

ermittelt und die Zählrate für das Präparat Nr. 2 zu

$$z_2 = 1079\ (\text{Imp./min}) \pm 0{,}7\%.$$

Nach Abzug des Nulleffektes und Fehlerrechnung wurde ein Aktivitätsverhältnis von

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{3272}{1066} = 3{,}06 \pm 7{,}6‰$$

erhalten.

Die Aktivität des unbekannten ^{204}Tl-Präparates Nr. 1 beträgt somit $\underline{0{,}343 \pm 0{,}003\ [\mu c]}$.

Der absolute Wirkungsgrad der Zählrohrmessung beträgt:

$$A_w = \frac{z_2}{N_2} = \frac{1066}{60 \cdot 0{,}112 \cdot 3{,}7 \cdot 10^4} = \underline{0{,}0043 \pm 1\%}.$$

5.2. Aufgabe

Vergleich von zwei gleichartigen Präparaten eines Radioisotopes mit größerem bzw. großem Aktivitätsunterschied

5.2.1. Aufgabenstellung

Man bestimme die Aktivität eines unbekannten β-Strahlpräparates durch Vergleich mit einem gleichartigen Standardpräparat mit größerem bzw. großem Aktivitätsunterschied.

5.2.2. Grundlagen

Sind die Aktivitäten zweier gleichartiger Präparate eines Isotopes stark verschieden, so ist mit der gegebenen Zählanordnung eine Bestimmung der Zählraten in genau gleichem Abstand a der Präparate vom Zählrohrfenster nicht möglich (Zählrate in einem Fall zu hoch [Totzeitkorrektur!!]).

Entweder es läßt sich mit Hilfe der Abstandsvariation (Aufgabe 4.1.) zu auswertbaren Zählraten kommen oder, wenn dieses nicht möglich ist (zu großer Aktivitätsunterschied), muß man die Zählrate des stärkeren Präparates durch Einschieben eines geeigneten Absorbers herabdrücken.

In beiden Fällen müssen an die gemessenen Zählraten Korrekturen angebracht werden. Sind sonst alle apparativen Bedingungen konstant, so muß man im Falle der Abstandsvariation mit dem dazugehörigen Geometriefaktor G oder, bei Verwendung eines Absorbers, mit dem Korrekturfaktor f_{Ab} für die verwendete Absorberschicht korrigieren.

Für die Aktivität des unbekannten Präparates mit *größerem* Aktivitätsunterschied gegenüber dem Vergleichspräparat wird im ersten Fall aus

$$N_x = \frac{z_x}{z} N(c):$$

$$N_x = \frac{1}{G} \cdot \frac{z_x}{z} \cdot N(c).$$

Für die Aktivität des unbekannten Präparates mit *sehr großem* Aktivitätsunterschied gegenüber dem Vergleichspräparat gilt:

$$\boxed{N_x = \frac{z_x}{z f_{Ab}} N(c).}$$

5.2.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung mit Glockenzählrohr wie in Abb. 33,
1 geeichtes Standardpräparat,
1 unbekanntes Präparat (beide Präparate desselben Isotopes auf gleicher Unterlage in der gleichen geometrischen Form aufgetragen; größerer bzw. großer Aktivitätsunterschied),
1 Aluminiumabsorber.

5.2.4. Arbeitsanleitung

Nachdem Arbeitsspannung und Nullwert des Glockenzählrohres festgestellt sind, prüft man vorsichtig, ob mit beiden Präparaten (unbekanntes und Vergleichspräparat) mit der gegebenen Anordnung, ohne Verwendung eines Absorbers, vernünftige Zählraten zu erhalten sind. Stellt sich dabei heraus, daß man das schwächere Präparat in einen Abstand a_1 vom Zählrohr bringen muß, um eine ausreichende Impulszahl zu erhalten, und das stärkere Präparat in einen Abstand a_2, damit die Impulsrate nicht zu hoch wird (um Totzeitkorrekturen zu vermeiden < 5000 Imp./min), so kann man eine Auswertung der erhaltenen Zählrate mit Hilfe der Abstandsvariation bzw. einer Geometriefaktorkorrektur vornehmen. Mit Hilfe des schwächeren Präparates bestimme man die Zählraten für verschiedene Abstände a und ermittle die Beziehung zwischen z und a $\left[\text{am besten Darstellung } z = f\left(\frac{1}{a^2}\right)\right]$. Mit Hilfe dieser Beziehung kann man die Zählrate für das stärkere Präparat im Abstand a_1 berechnen und dann zur Berechnung für N_x weiter wie in Aufgabe 5.1. verfahren. Will man auf eine Abstandsmessung verzichten, so kann man auch die Geometriefaktoren für die in verschiedenen Abständen befindlichen punktförmigen Präparate berechnen nach

$$G = \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}}\right).$$

Man erhält dann für das im Abstand a_1 befindliche Präparat einen Geometriefaktor G_1 und für das stärkere im Abstand a_2 befindliche einen Korrekturfaktor G_2.

Die Aktivität des Vergleichspräparates läßt sich dann ermitteln nach:

$$N_x = \frac{z_x}{G_2} \cdot \frac{G_1}{z} \cdot N(\mathrm{c}),$$

wenn das unbekannte Präparat das stärkere ist; sonst sind G_1 und G_2 im Zähler und Nenner zu vertauschen.

Ist nun die Aktivität des unbekannten Präparates so groß, daß im größtmöglichen Abstand a mit der gegebenen Anordnung eine Bestimmung der Zählrate nicht mehr möglich ist, so muß nach folgender Methode verfahren werden:

Man bringt wieder unbekanntes und Vergleichspräparat in den gleichen Abstand a, schiebt dabei zwischen Zählrohrfenster und unbekanntes starkes Präparat eine Absorberfolie der Dicke d, die die Zählrate z_x soweit reduziert, daß eine Zählung möglich ist. Sind sonst alle apparativen Bedingungen konstant gehalten, so kürzen sich bei der Ermittlung von N_x aus den entsprechenden Gleichungen für die Zählraten z und z_x (siehe 5. Gruppe, Einführung) alle Faktoren von A_w heraus bis auf die Korrektur f_{Ab}, die durch den eingeschobenen Absorber bedingt ist.

Die Größe von f_{Ab} kann mit dem schwächeren Präparat z direkt gemessen werden, da die Absorption bei gleichem Strahler und gleicher Anordnung konstant ist.

Für f_{Ab} gilt

$$f_{Ab} = \frac{z_{(mit)}}{z_{(ohne)}},$$

wobei nach Abzug des Nullwertes $z_{(mit)}$ die Zählrate mit eingeschobenem Absorber und $z_{(ohne)}$ die Zählrate ohne Absorber bedeutet.

N_x läßt sich dann nach der in 5.2.2. angegebenen Gleichung berechnen.

5.2.5. Beispiel

Hier sei ein Beispiel für den Vergleich von zwei gleichartigen ^{204}Tl-Präparaten mit *großem* Aktivitätsunterschied angeführt. Der Abstand a zwischen Präparat und Glockenzählrohr betrug 76 mm. Zur Bestimmung der Zählrate z_x des starken Präparates wurde ein Aluminiumabsorber von 800 μ ≙ 216 mg/cm^2 zwischen Zählrohr und Präparat (Abstand vom Zählrohrfenster 11 mm) geschoben.

Die Zählrate des unbekannten starken ^{204}Tl-Präparates mit Absorber ergab sich nach Abzug des Nullwertes zu

$$z_x = 5456 \text{ (Imp./min)} \pm 0{,}2\,\%,$$

die Zählrate des bekannten schwachen ^{204}Tl-Präparates ($N = 0{,}343 \pm 0{,}003\,[\mu c]$) zu

$$z = 5296 \text{ (Imp./min)} \pm 0{,}25\,\%.$$

Der Korrekturfaktor f_{Ab} wurde mit dem schwachen Präparat für die Al-Absorberschicht $d = 216$ mg/cm^2 zu $0{,}0062 \pm 0{,}0002$ ermittelt, so daß sich die Aktivität des unbekannten starken ^{204}Tl-Präparates nach der Formel in 5.2.2. ergibt zu

$$N_x = \frac{5456 \cdot 0{,}343}{5296 \cdot 0{,}0062}\,\mu c$$

$$N_x = 167 \cdot 0{,}343\,\mu c = 56{,}9\,\mu c$$

$$\frac{\Delta N_x}{N_x} \approx \pm 3{,}2\,\%$$

$$\underline{\underline{N_x = 57 \pm 2\,[\mu c].}}$$

5.3. Aufgabe

Vergleich von zwei gleichartigen Präparaten eines Radioisotopes auf zwei verschiedenen Unterlagen

5.3.1. Aufgabenstellung

Die Aktivität eines unbekannten β-Strahlpräparates ist durch Vergleich mit einem geeichten Präparat, das sich auf einer anderen Unterlage befindet, mit Hilfe von Rückstreukorrekturen zu bestimmen.

5.3.2. Grundlagen

Besitzen zwei Präparate eines Isotopes die gleiche geometrische Form, sind sie jedoch auf verschiedenen Unterlagen aufgetragen, so können ihre Aktivitäten, bei Berücksichtigung der verschiedenen Rückstreuung der β-Strahlen von der Unterlage, miteinander verglichen werden. Es kürzen sich bei Gleichhaltung aller apparativen Bedingungen bei dem Quotienten z_x/z alle Korrekturfaktoren (siehe Gleichung S. 79), bis auf die Rückstreufaktoren (siehe Aufgabe 4.2.), heraus, und es gilt für die Aktivität des unbekannten Präparates:

$$N_x = \frac{z_x}{z} \cdot \frac{f_R}{f_{R_x}} \cdot N(c).$$

Der Rückstreufaktor f_R ergibt sich aus

$$f_R = \frac{z_{(\text{mit})}}{z_{(\text{ohne})}},$$

wobei nach Abzug des Nullwertes $z_{(\text{mit})}$ die Zählrate mit und $z_{(\text{ohne})}$ die Zählrate ohne rückstreuende Unterlage bedeutet.

5.3.3. Zubehör

1 komplette Meßanordnung mit Glockenzählrohr in Gehäuse mit Bleischutz (wie Abb. 33),
1 β-Strahlpräparat unbekannter Aktivität auf einer Unterlage aus bekanntem Material mit bekannter Schichtdicke,
1 Vergleichspräparat bekannter Aktivität auf einer sehr dünnen Unterlage ($f_R = 1$),
1 mit der Unterlage des unbekannten β-Strahlers vollkommen identische Rückstreufolie.

5.3.4. Arbeitsanleitung

Arbeitsspannung und Nullwert werden bestimmt. Sodann bringt man das unbekannte Präparat in einen definierten Abstand vom Glockenzählrohr und ermittelt die Zählrate z_x (Nullwert abziehen!). Danach wird das Vergleichspräparat in denselben Abstand gebracht und die Zählrate z bestimmt. Da sich das Vergleichspräparat auf einer sehr dünnen Unterlage befindet, kann für den Rückstreufaktor $f_R = 1$ gesetzt werden.

Die Bestimmung des Rückstreufaktors f_{Rx} wird ebenfalls mit dem auf der dünnen Unterlage befindlichen Vergleichspräparat vorgenommen. Die Zählrate muß hierzu noch mit einer dicht unter das Präparat geschobenen Unterlage bestimmt werden, die von der gleichen Beschaffenheit ist wie die Unterlage des unbekannten Präparates.

Der Rückstreufaktor f_{Rx} ergibt sich dann aus

$$f_{Rx} = \frac{z_{(\text{mit})}}{z_{(\text{ohne})}}.$$

Die Aktivität des unbekannten Präparates nach der in 5.3.2. angegebenen Formel vereinfacht sich (wegen $f_R = 1$) zu

$$N_x = \frac{z_x}{z} \cdot \frac{1}{f_{Rx}} \cdot N(c).$$

Wird darauf verzichtet, den Wert des Rückstreufaktors f_{Rx} selbst zu ermitteln, so kann auf die Messung der Zählrate $z = z_{(\text{ohne})}$ des Vergleichspräparates verzichtet werden, da

$$N_x = \frac{z_x}{z} \cdot \frac{z}{z_{(\text{mit})}} \cdot N(c) = \frac{z_x}{z_{(\text{mit})}} \cdot N(c)$$

ist.

Befinden sich beide zu vergleichenden Präparate auf Unterlagen aus verschiedenem Material bzw. verschiedener Dicke und kann man nicht einfach $f_R = 1$ für ein Präparat setzen, so sind für jedes Präparat einzeln die Rückstreufaktoren zu bestimmen. Werden dicke Unterlagen verwendet, so kann man die im allgemeinen bekannten Sättigungsrückstreufaktoren (siehe Aufgabe 4.2.) einsetzen.

5.3.5. Beispiel

Zum Vergleich gelangten ein ^{204}Tl-Präparat auf Plexiglasteller unbekannter Aktivität N_x und ein ^{204}Tl-Präparat auf sehr dünner Zaponlackfolie ($f_R = 1$) bekannter Aktivität $N = 0{,}025\,\mu c$. Die Präparate wurden im Abstand 4 cm vom Zählrohrfenster angebracht.

Die Zählrate des unbekannten Präparates ergab unter Berücksichtigung der Totzeitkorrektur ($\tau = 175\,\mu s$) und des Nullwertes ($z_0 = 15$ Imp./min)

$$z_x = 7031 \text{ Imp./min} \pm 0{,}35\,\%,$$

die Zählrate des bekannten Präparates

$$z = z_{(\text{ohne})} = 1438 \text{ Imp./min} \pm 0{,}37\,\%,$$

die Zählrate des bekannten Präparates mit Plexiglasunterlage

$$z_{(\text{mit})} = 1564 \text{ Imp./min} \pm 0{,}5\,\%.$$

Hieraus kann man den Rückstreufaktor für den Plexiglasteller ermitteln:

$$\underline{f_{Rx} = \frac{1564}{1438} = 1{,}088 \pm 0{,}64\,\%.}$$

Die Aktivität des unbekannten ^{204}Tl-Präparates berechnet man nach

$$N_x = \frac{z_x}{z} \cdot \frac{1}{f_{Rx}} \cdot N = \frac{7031}{1438} \cdot \frac{1}{1{,}088} \cdot 0{,}025\,\mu c$$
$$= 4{,}49 \cdot 0{,}025\,\mu c = 0{,}112\,\mu c \pm 0{,}6\,\%$$
$$\underline{N_x = 0{,}112 \pm 0{,}001\,[\mu c].}$$

5.4. Aufgabe

Vergleich von zwei gleichartigen Präparaten verschiedener Radioisotope

5.4.1. Aufgabenstellung

Die Aktivität eines unbekannten β-Strahlpräparates ist durch Vergleich mit einem gleichartigen Präparat eines anderen Radioisotopes zu bestimmen.

5.4.2. Grundlagen

Bei zwei gleichartigen Präparaten verschiedener radioaktiver Isotope ist wegen der verschiedenen Strahlenenergien ein genauer, direkter Vergleich nur schwer möglich. Auch bei gleichen apparativen Bedingungen sind dann die Faktoren von A_w (siehe Seite 79) nicht gleich groß, weil Absorption, Rückstreuung, Ansprechwahrscheinlichkeit und die Selbstabsorption im Präparat von der Strahlenenergie abhängig sind. Daher ist es im allgemeinen einfacher und günstiger, für jedes radioaktive Isotop durch eine Absolutmethode (siehe 6. Gruppe) ein Standardpräparat auszumessen.

Unter gewissen Voraussetzungen und Vernachlässigungen ist jedoch ein ungefährer Vergleich möglich.

Vergleicht man zwei Radioisotope mit β-Strahlenenergien $> 0{,}7$ MeV, so hängt die Rückstreuung bei Sättigungsdicke der Präparatunterlage nicht mehr wesentlich von der Strahlenenergie ab. Vergleicht man Radioisotope, für die diese Voraussetzung nicht gilt, so bringt man die Präparate auf eine so dünne Unterlage, daß die Rückstreuung vernachlässigt werden kann.

Liegen sehr dünne Präparate (wenig aktive Substanz), d. h. verhältnismäßig schwache Präparate vor, so darf auch die Selbstabsorption bei größerer Strahlenenergie vernachlässigt werden. Wird noch die geringe Veränderung von f_U mit der Strahlenenergie vernachlässigt, so kann man alle Korrekturfaktoren aus A_w konstant halten bis auf f_A.

Die Korrektur f_A erfaßt die Absorption im Zählrohrfenster und in der Luft, falls kein zusätzlicher Absorber eingeschoben wird. Diese Korrektur ist bei verschiedener Strahlenenergie nicht gleich groß. (Bei geringen Energieunterschieden kann die Abweichung sehr klein gehalten werden, indem man ein Zählrohr mit möglichst dünnem Fenster wählt und den Abstand sehr verkleinert.)

Unter den genannten Voraussetzungen kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Absorption im Zählrohrfenster und in der Luft die Aktivität des unbekannten Präparates nach folgender Gleichung ermittelt werden

$$N_x = \frac{z_x}{z} \cdot \frac{f_A}{f_{A_x}} N(\mathrm{c}).$$

Die Korrekturen f_{A_x} und f_A können aus Absorptionsmessungen, wie in Aufgabe 4.3. beschrieben, mit beiden Strahlern bestimmt werden. Die oben an-

geführte Formel für N_x gilt nur, wenn zwei reine β-Strahler mit einfachem Zerfallsschema miteinander verglichen werden. Die gemessenen Zählraten sind je nach Zerfallsschema zu korrigieren, wenn dies nicht der Fall ist (z. B. beim ^{204}Tl muß K-Einfang berücksichtigt werden, beim ^{90}Sr, daß das Folgeprodukt ^{90}Y ebenfalls ein β-Strahler ist, beim ^{60}Co, daß auch noch γ-Quanten das Zählrohr zum Ansprechen bringen können).

5.4.3. Zubehör

1 komplette Meßanordnung mit Glockenzählrohr in Gehäuse mit Bleischutz (wie Abb. 33),
1 β-Strahlpräparat unbekannter Aktivität und
1 vollkommen gleichartiges β-Strahlpräparat eines anderen Radioisotopes bekannter Aktivität,
1 Satz Aluminiumabsorberfolien.

5.4.4. Arbeitsanleitung

Nachdem die Zählraten z_x und z von unbekanntem und bekanntem β-Strahlpräparat bestimmt sind (beide Präparate in gleichem Abstand vom Zählrohrfenster!), müssen noch die Korrekturfaktoren f_A und f_{Ax} ermittelt werden.

Ist das Flächengewicht des Zählrohrfensters (d_F) und das der zwischenliegenden Luftschicht (d_L) bekannt, so kann man durch Einschieben von Aluminiumabsorbern (d_{Al}) die Zählrate in Abhängigkeit von der totalen Absorberdicke ($d_F + d_L + d_{\text{Al}}$) bestimmen. Man trägt $\log z$ in Abhängigkeit von $d = d_F + d_L + d_{\text{Al}}$ auf und erhält bei nicht zu großen Veränderungen der Absorberdicke eine Gerade, die bis $d = 0$ verlängert werden kann. Der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse liefert die Zählrate $z_{(\text{ohne})}$, die wir erhalten würden, wenn man ohne Zählrohrfenster und Luftabsorption messen könnte. Mit der Zählrate $z_{(\text{mit})}$, die nur bei Luft- und Fensterabsorption registriert würde, kann nun $f_A = \frac{z_{(\text{mit})}}{z_{(\text{ohne})}}$ (entsprechend f_{A_x}) ermittelt werden.

(Siehe hierzu auch Aufgabe 4.3.)

Für die Aktivität des unbekannten Präparates läßt sich dann nach der in 5.2 angegebenen Gleichung N_x berechnen.

5.4.5. Beispiel

Zum Vergleich kamen ein ^{90}Sr-Präparat unbekannter Aktivität und ein ^{204}Tl-Präparat der Aktivität 0,112 μc. Beide Radioisotope befanden sich auf gleich dicken Unterlagen aus Plexiglas, so daß f_R angenähert gleiche Werte hat und sich bei Berechnung herauskürzt. Auch die Selbstabsorption war in beiden Fällen vernachlässigbar klein. Zur Bestimmung der Korrekturfaktoren f_A und f_{A_x} wurden Absorber mit einer Flächendichte von je 11,6 mg/cm^2 zwischen Zählrohrfenster und Präparat (Al-Absorber direkt

unter Zählrohrfenster) geschoben und die Zählraten in Abhängigkeit von der totalen Absorberdicke $d_{\text{total}} = d_F + d_L + d_{\text{Al}}$ bestimmt. Bei einem Abstand der Präparate vom Zählrohrfenster von 5 cm ($t = 20°$ C, $p = 760$ mm Hg, $\varrho = 1{,}2$ mg/cm³) ergibt sich d_{Luft} zu 6 mg/cm². Das Fenster des Glockenzählrohres war 3 mg/cm² dick. Abb. 34 zeigt die Zählraten für die Präparate ^{90}Sr und ^{204}Tl in Abhängigkeit von der totalen Absorberdicke d (mg/cm²). Man entnimmt den beiden Kurven durch Extrapolation auf die totale Absorberdicke $d_{\text{total}} = 0$ für das ^{90}Sr-Präparat eine Zählrate $z_{0,x} = 6200$ Imp./min und für das ^{204}Tl-Präparat eine Zählrate $z_0 = 5000$ Imp./min.

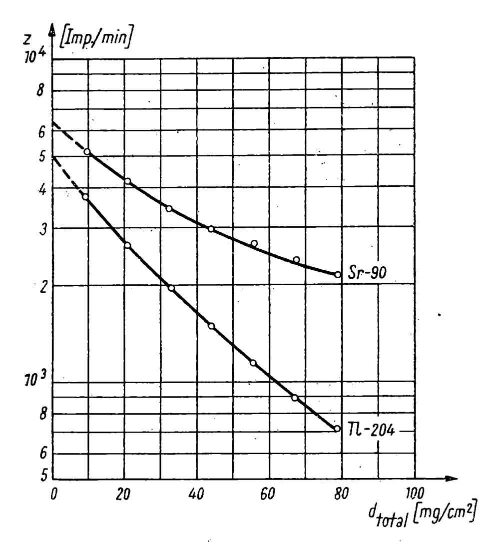


Abb. 34. Absorptionskurven für ^{90}Sr- und ^{204}Tl-β-Strahlung (gemessen mit Aluminiumabsorbern)

Die gemessenen Zählraten für die beiden Präparate im Abstand 5 cm vom Zählrohrfenster ohne Aluminiumabsorber ($d = d_F + d_L$) betrugen $z_x = 5128$ Imp./min und $z = 3757$ Imp./min.

Die Korrekturfaktoren haben dann folgende Werte:

$$f_{A_x} = \frac{5128}{6200} = 0{,}828 \quad \text{und}$$

$$f_A = \frac{3757}{5000} = 0{,}751\,.$$

Somit erhält man für die Aktivität des ^{90}Sr-Präparates

$$N_x = \frac{z_x}{z} \cdot \frac{f_A}{f_{A_x}} N = \frac{5128 \cdot 0{,}751}{3757 \cdot 0{,}828}\, 0{,}112 \mu c$$

$$N_x = 0{,}138 \mu c\,.$$

Der Fehler wurde zu 5% berechnet.

Die Aktivität des ^{90}Sr-Präparates beträgt somit $0{,}138 \pm 0{,}007$ [μc].

Dieser Wert ist noch wegen der verschiedenen Zerfallsschemas beider Radioisotope zu korrigieren.

Beim ^{204}Tl führen 2% aller Atomzerfälle zu K-Einfang, so daß keine registrierbaren β-Teilchen emittiert werden.

Beim ^{90}Sr, das sich im Gleichgewicht mit der Tochtersubstanz ^{90}Y befindet, gehören zu jedem Atomzerfall zwei registrierbare β-Teilchen.

$$N_{x\,\text{korr.}} = \frac{5128 \cdot 0{,}751 \cdot 0{,}5}{3757 \cdot 0{,}828 \cdot 1{,}02} =$$

$$N_{x\,\text{korr.}} = \frac{0{,}138 \cdot 0{,}5}{1{,}02} \mu c = \underline{0{,}066 \pm 0{,}004\, [\mu c]}\,.$$

Literatur

[1] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 80–94.

[2] BURTT, B. P., Nucleonics *5*, 28, 1949.

[3] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957, S. 93–138.

6. GRUPPE

ZÄHLMETHODEN DER ABSOLUTEN AKTIVITÄTSBESTIMMUNG VON RADIOAKTIVEN PRÄPARATEN

Einführung [1], [2], [3]: Absolute Aktivitätsbestimmungen sind genauer als die relativen Methoden der Aktivitätsmessung von radioaktiven Präparaten. Sie erfordern jedoch in den meisten Fällen eine weitaus kompliziertere Meßmethodik und eine umfangreichere Korrektur der Meßwerte.

Zur Anwendung gelangen Ionisationsmethoden, Zählmethoden und kalorimetrische Methoden. Zur Ausmessung stärkerer Präparate eignen sich Ionisations- und kalorimetrische Methoden, zur Aktivitätsbestimmung schwächerer Präparate Zählmethoden. Bei den Zählmethoden unterscheidet man die Bestimmung durch direkte Zählung von Teilchen und die Methode der Messung der transportierten Gesamtladung.

In dieser Aufgabengruppe sollen die Zählmethoden durch direkte Zählung behandelt werden:

Die experimentell einfachste Meßmethode, jedoch die ungenaueste (10% Fehler!) ist die Methode der absoluten Aktivitätsbestimmung durch Messung mit einer Glockenzählrohranordnung mit definierter Geometrie.

Verhältnismäßig einfach gestaltet sich auch die absolute Aktivitätsbestimmung nach der Koinzidenzmethode. Die zuletztgenannte Methode ist allerdings nur auf ganz bestimmte Radionuklide anwendbar.

Eine genauere, wenn auch schwierigere Methode ist die absolute Aktivitätsbestimmung mit dem 4π-Zählrohr.

6.1. Aufgabe

Absolute Aktivitätsbestimmung mit definierter Geometrie am Glockenzählrohr

6.1.1. Aufgabenstellung

Die Aktivität eines punktförmigen β-Strahlpräparates ist nach der Methode der definierten Geometrie mit einem Glockenzählrohr absolut zu bestimmen.

6.1.2. Grundlagen

Mit einem Glockenzählrohr, das ein möglichst dünnes und großes Strahlenfenster besitzt, kann, bei genauer Berücksichtigung aller Zählverluste, die Aktivität eines Präparates absolut bestimmt werden.

Der absolute Wirkungsgrad einer Zählung (A_w) ist durch die Versuchsanordnung bedingt. (Siehe auch 5. Gruppe, Einführung.) Man definiert:

$$A_w = \frac{z}{N},$$

wobei z die registrierte Zählrate und N die absolute Aktivität bedeutet (Atomzerfälle je sec). Nach Anbringung der einzelnen Korrekturfaktoren für die Zählverluste ergibt sich die absolute Aktivität aus

$$N = \frac{z}{A_w} = \frac{z}{G \cdot \varepsilon_\beta \cdot f_M \cdot f_A \cdot f_R \cdot f_U \cdot f_S \cdot f_\tau}.$$

Hierbei bedeuten wieder (wie in 5):

$G = \frac{\Omega}{4\pi}$ = Geometriefaktor,
ε_β = Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres für β-Strahlung,
f_M = Nachentladungsfaktor,
f_A = Absorptionsfaktor,
f_R = Rückstreufaktor,
f_U = Einstreuung aus der Umgebung,
f_S = Selbstabsorptionsfaktor,
f_τ = Totzeitkorrektur.

Die Bestimmung des Geometriefaktors nach

$$G = \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}}\right)$$

birgt die größten Fehlerquellen in sich, weil die Formel nur für ein punktförmiges Präparat genau stimmt.

Die Anwendung der Formel nach Blachmann ist noch ungünstiger, gilt zwar für flächenhafte Präparate, ist jedoch eine Näherungsformel, deren Anwendung genaue Kenntnis der Präparateausdehnung erfordert und Homogenität voraussetzt. Außerdem ist am Rande des Einstrahlungsfensters die Empfindlichkeit des Zählers unterschiedlich von der Empfindlichkeit in der Mitte des Einstrahlfensters; auch der Anfang des empfindlichen Zählvolumens im Glockenzählrohr ist nicht genau bekannt.

Am besten läßt sich ein punktförmiges Präparat dadurch verwirklichen, daß man das Präparat auf einem Plexiglaskonus aufträgt. Die Spitze stellt dann das punktförmige Präparat dar.

Zur genauen Definition des Raumwinkels wird eine Aluminiumblende vor das Zählrohr gesetzt, deren Öffnung wesentlich kleiner als das Zählrohrfenster ist (Abb. 35). Die Ansprechwahrscheinlichkeit ε_β darf für die Glockenzählrohre mit normaler Zählgasfüllung für größere β-Energien ($> 0{,}7$ MeV) mit 100% angenommen werden. Der Nachentladungsfaktor f_M kann gleich 1 werden, wenn eine Totzeitstufe benutzt wird und dem Zählrohr eine große Totzeit aufgedrückt wird, so daß nach dieser Zeit keine Nachentladungen eintreten.

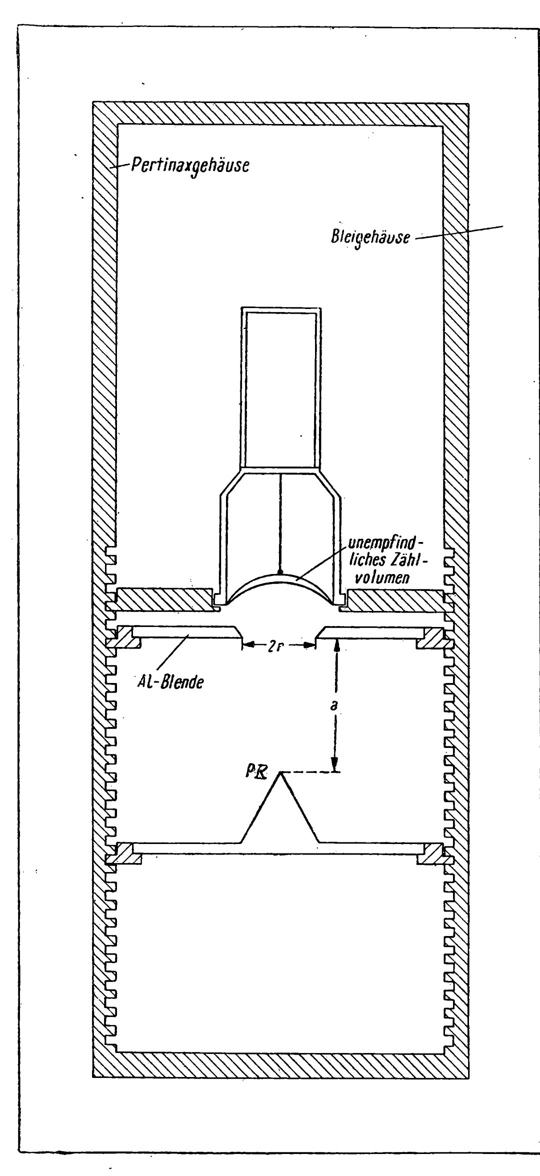


Abb. 35
Anordnung zur absoluten Aktivitätsbestimmung mit definierter Geometrie
PR = Präparat

Auch der Faktor f_U kann gleich 1 gesetzt werden, wenn das innere Zählrohrgehäuse aus einem Material (z. B. Kunststoff) besteht, in welchem Streuung der β-Strahlung zu vernachlässigen ist.

Die Selbstabsorption muß vernachlässigbar klein sein, das heißt, die spezifische Aktivität groß (c/g Substanz). Es werden entweder sehr schwache Präparate verwendet oder Selbstabsorptionskorrekturen berechnet (siehe Versuch 4.5.).

Die Korrekturfaktoren f_A, f_R und f_τ werden, wie in den Gruppen 4 und 2 beschrieben, ermittelt.

Ist nach Anbringung aller Korrekturfaktoren nach der angegebenen Formel die Größe N ermittelt, so ist noch auf Grund des bekannten Zerfallsschemas zu prüfen, ob N vollkommen identisch mit der absoluten Aktivität, d. h. mit der Anzahl der Atomzerfälle ist. Liegt z. B. ein radioaktives Isotop vor, bei welchem außer der Emission von β-Teilchen noch K-Einfang auftreten kann (z. B. beim ^{204}Tl erfolgt die Emission von β-Teilchen mit 98% Wahrscheinlichkeit, K-Einfang mit 2%), so muß die gemessene Zählrate z und somit N um den Prozentsatz erhöht werden, mit welchem K-Einfang auftritt.

6.1.3. Zubehör

1 komplette Zählrohrmeßanordnung mit Glockenzählrohr in Gehäuse mit Bleischutz mit guter definierter Geometrie,
1 Zählrohrblende,
1 Totzeitstufe,
1 Satz Aluminiumabsorber,
1 punktförmiges β-Strahlpräparat (am besten auf Plexiglaskonus).

6.1.4. Arbeitsanleitung

Zunächst werden Zählrohrplateau und Arbeitsspannung bestimmt. Im Arbeitspunkt wird, wie in Aufgabe 1.2., die Zählrate für das Präparat ermittelt ($z = z_p - z_0$).

An z_p, der Zählrate mit Präparat, werden die in der Einführung beschriebenen Korrekturen vorgenommen. Zur Bestimmung von f_A ist ein Diagramm

$$\log z_p = f(d)$$

aufzunehmen (d = Flächengewicht in mg/cm² von Aluminiumabsorber + Zählrohrfenster + Luft). Durch Verlängerung der Geraden gewinnt man den wahren Wert z_p für $d = 0$ (siehe Aufgabe 5.4.).

Für die Rückstreuung an Plexiglas (f_R) wird der Wert benutzt, der in Aufgabe 4.2. bestimmt wurde.

Man berechne die absolute Aktivität des Präparates und diskutiere die auftretenden Fehler.

6.1.5. Beispiel

Zur Ausmessung gelangte ein ^{204}Tl-Präparat, das auf einem Plexiglaskonus aufgebracht war und sich im Abstand $a = 5{,}5$ cm von der Zählrohrblende (Blendenöffnung $2r = 2{,}0$ cm) befand.

Der *Geometriefaktor G* wurde nach der Formel in 6.1.2. berechnet zu 0,00805.

Der *Korrekturfaktor f_A* wurde, wie in Aufgabe 5.4., aus Absorptionsmessungen mit Al-Folien ermittelt.

Der Abb. 36 entnimmt man für $d = 0$ den wahren Wert $z_p = 1800$ Imp./min und für $d = d_L + d_F = 10$ mg/cm² $z = 1370$ Imp./min.

Der Korrekturfaktor f_A nimmt somit den Wert $f_A = \frac{1370}{1800} = 0{,}762$ an.

Die gemessene Zählrate betrug $z = 1372$ Imp./min $= 22{,}86$ Imp./sec.

Die Messung von z erfolgte hier ohne Totzeitstufe; wir haben daher die Totzeit des Zählrohres nach Stever, Aufgabe 2.1., bestimmt ($\tau = 150\ \mu$s) und den *Korrekturfaktor* $f_\tau = 1 - z\tau$ berechnet:

$$f_\tau = 0{,}99657.$$

Die Korrekturfaktoren ε_β, f_M, f_U, f_S wurden $= 1$ gesetzt.

Der Rückstreukorrekturfaktor ist durch Aufgabe 4.2. bekannt, $f_R^S = 1{,}06$. Somit läßt sich N berechnen:

$$N = \frac{22{,}86}{0{,}00805 \cdot 0{,}762 \cdot 1{,}06 \cdot 0{,}9966} = 3530\ \text{Imp./s} = \underline{0{,}095_4\,\mu\text{c}.}$$

Die berechnete Aktivität ist noch zu erhöhen, da im ^{204}Tl 2% aller Atomzerfälle mit K-Einfang vor sich gehen:

$$N_{\text{korr.}} = 0{,}0954 \cdot \frac{100}{98} = \underline{0{,}0976\,\mu\text{c}.}$$

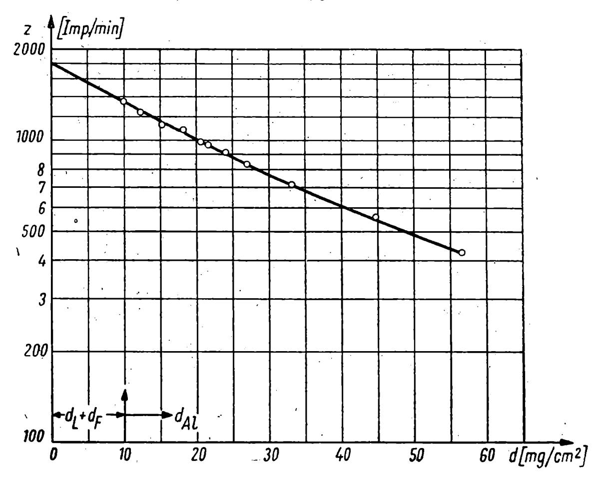


Abb. 36. Absorptionskurve für ^{204}Tl-β-Strahlung (gemessen mit Aluminium)

Fehlerbetrachtungen führten zu einem

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta f_A}{f_A} + \frac{\Delta f_B}{f_B} \approx \pm 4\% \pm 2{,}5\% \pm 1\% \approx \underline{\pm 8\%}$$

$$\underline{N_{\text{korr.}} = 0{,}098 \pm 0{,}008\,[\mu\text{c}].}$$

6.2. Aufgabe
Absolute Aktivitätsbestimmung nach der Koinzidenzmethode

6.2.1. Aufgabenstellung

Die absolute Aktivität eines $\beta + \gamma$-strahlenden Präparates ist nach der β-γ-Koinzidenzmethode zu bestimmen.

6.2.2. Grundlagen

Die Methode der absoluten Aktivitätsbestimmung nach der Koinzidenzmethode [4], [5], [6], [7], [8], [9] ist experimentell verhältnismäßig einfach, erfordert jedoch eine umfangreiche Meßarbeit.

Unter Koinzidenzen versteht man allgemein z. B. das *gleichzeitige* Auftreten von Impulsen in verschiedenen Zählrohren. Sollen β-γ-Koinzidenzen eines Präparates registriert werden, so werden die β- und γ-Teilchen gezählt, die gleichzeitig in einem β-Zählrohr bzw. einem γ-Zählrohr einen Impuls auslösen.

Diese gleichzeitig auftretenden Impulse, „Koinzidenzen“ genannt, können elektronisch von einem Koinzidenzverstärker ausgesiebt und registriert werden.

Die absolute Aktivität N eines β- und γ-strahlenden Präparates kann aus Messungen der β- und γ-Strahlung sowie der β-γ-Koinzidenzen berechnet werden, wenn das Zerfallsschema des Radionuklids bekannt ist.

Wegen des verschiedenen absoluten Wirkungsgrades der β- und γ-Messung wird nicht bei jedem Atomzerfall, der zu $\beta + \gamma$-Emission führt, auch eine β-γ-Koinzidenz gezählt. Man zählt die β-Strahlung mit einem Glockenzählrohr und erhält für die Zählrate

$$z_\beta = E \cdot N,$$

wenn E der absolute Wirkungsgrad der Messung ist. Die γ-Strahlung wird mit einem γ-Zählrohr gezählt. Ist F der absolute Wirkungsgrad der γ-Messung, so gilt

$$z_\gamma = F \cdot N.$$

Zählt man, am besten gleich während der β- und γ-Messungen, mit einem 2fach Koinzidenzverstärker außerdem noch die β-γ-Koinzidenzen $z_{\beta\gamma}$, so gilt

$$z_{\beta\gamma} = E \cdot F \cdot N.$$

Aus den 3 Gleichungen ergibt sich für die absolute Aktivität

$$N = \frac{z_\beta \cdot z_\gamma}{z_{\beta\gamma}}.$$

Bei dieser Methode treten nur wenig Korrekturfaktoren auf. Leider ist sie nur für einige Strahler exakt anzuwenden (z. B. für ^{60}Co).

Die Methode ist auch anwendbar, wenn kein einfacher β-Zerfall vorliegt, sondern ein komplexer. Das β-Strahlzählrohr muß nur auf die verschiedenen β-Strahlarten, d. h. auch auf die energieärmeren, ansprechen. Die absolute Aktivität läßt sich auch noch ermitteln, wenn beim komplexen Zerfall ein Zerfall direkt in den Grundzustand des Folgekerns führt. Die Anwendung versagt jedoch, wenn γ-Quanten konvertieren, wegen der zusätzlich auftretenden β-Teilchen.

6.2.3. Zubehör

1 β-γ-Koinzidenzzählrohranordnung in Gehäuse mit Bleischutz (Abb. 37),
1 Koinzidenzverstärker mit nachfolgender Untersetzeranordnung (Zählung von 2fach-Koinzidenzen und gleichzeitig Einzelteilchen möglich),
1 Hochspannungsgerät (Anschlüsse für Glockenzähler und γ-Strahlzählrohr),

2 Aluminiumabsorber,
1 geeignetes β-γ-strahlendes Präparat (z. B. ^{60}Co) auf einer beliebigen Unterlage (z. B. Plexiglas).

6.2.4. Arbeitsanleitung

Beim Versuchsaufbau (Abb. 37) ist darauf zu achten, daß das zu untersuchende Präparat möglichst nahe am γ-Zählrohr angebracht wird, damit die β- und γ-Zählraten — wegen der geringen Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres auf γ-Strahlung — sich nicht zu stark unterscheiden.

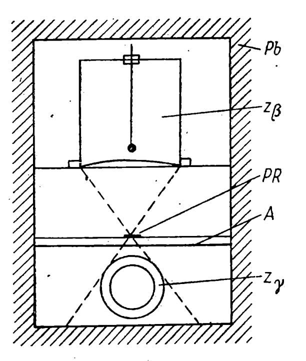


Abb. 37. Koinzidenzanordnung mit Glockenzählrohr zur Registrierung von z_β; zylindrisches GEIGER-MÜLLER-Zählrohr zur Registrierung von z_γ
PR = Präparat; A = Absorber zur Absorption der β-Strahlung

Vor Beginn der Messungen muß die Verstärkung am Koinzidenzgerät und am Untersetzer so einreguliert sein, daß die Impulse vom β-Zählrohr und vom γ-Zählrohr unabhängig voneinander registriert werden.

Zunächst werden von beiden Zählrohren die Arbeitsspannungen ermittelt und die Nullwerte bestimmt.

Es empfiehlt sich, vor Beginn weiterer Messungen eine genaue Meßtabelle aufzustellen, die die Reihenfolge der Messungen und die zu notierenden Zählraten enthalten. Man überlege dabei, welche Zählraten am längsten und genauesten zu messen sind, damit in der zur Verfügung stehenden Versuchszeit ein möglichst kleiner Meßfehler auftritt.

Die zur Berechnung der absoluten Aktivität zu ermittelnden Zählraten z_β, z_γ und $z_{\beta\gamma}$ werden nach folgendem Verfahren gemessen:

Bestimmung von z_β: Ist das Präparat in das Zählrohrgehäuse eingeschoben, so registriert man mit dem Glockenzählrohr die β-Strahlung und einen kleinen Teil der γ-Strahlung, da jedes Glockenzählrohr stets, wenn auch in geringem Maße, auf γ-Strahlung anspricht. Da der Nullwert immer mit registriert wird, erhält man eine Zählrate ($z_{(\beta+\gamma+0)}$), die durch die β-Strahlung, durch γ-Strahlung und den Nullwert des Zählrohres zustande kommt.

Um die β-Zählrate (z_β) allein zu ermitteln, muß noch eine zweite Messung durchgeführt werden, bei der durch Einschieben eines Aluminiumabsorbers vor das β-Zählrohr die β-Strahlung von dem Zählrohr ferngehalten wird. Zur Registrierung gelangt dann eine Zählrate ($z^*_{(\gamma+0)}$), die allein durch die γ-Strahlung und den Nulleffekt hervorgerufen wird.

Die Dicke des Aluminiumabsorbers richtet sich nach der Energie der β-Strahlung. Sie muß so gewählt sein, daß keine β-Strahlung mehr hindurchgeht, die γ-Strahlung aber möglichst wenig geschwächt wird.

Nimmt man an beiden Zählraten eine Totzeitkorrektur vor, so erhält man aus der Differenz die wirkliche β-Zählrate

$$z_\beta = z_{(\beta+\gamma+0)}\, g_1(\tau_\beta) - z^*_{(\gamma+0)}\, g_2(\tau_\beta) \cong (z_{(\beta+\gamma+0)} - z^*_{(\gamma+0)})\, g(\tau_\beta).$$

Hierbei bedeutet τ_β die Totzeit des Glockenzählrohres und

$$g(\tau_\beta) = \frac{1}{1 - (z_{(\beta+\gamma+0)} + z^*_{(\gamma+0)})\,\tau_\beta} = \frac{1}{f(\tau_\beta)}$$

die Totzeitkorrektur für $z_{(\beta+\gamma+0)} - z^*_{(\gamma+0)}$.

Da $z^*_{(\gamma+0)}$ und damit auch $g_2(\tau_\beta)$ oft sehr klein ausfallen, reicht die Näherungsformel meist aus. Die Bestimmung der Totzeit erfolgt nach einem der in Gruppe 2 beschriebenen Verfahren.

Bestimmung von z_γ: Vor der Registrierung der γ-Strahlung mit dem γ-Zählrohr muß kontrolliert werden, ob das Zählrohr *nur* auf die γ-Strahlung anspricht. Dies kann leicht durch Zwischenschieben des schon oben verwendeten Absorbers zwischen γ-Zählrohr und Präparat geschehen. Ändert sich dabei die Zählrate nicht wesentlich, so darf angenommen werden, daß auch ohne Absorber nur γ-Strahlung registriert wird. Sicherer ist, stets einen entsprechenden Aluminiumabsorber vor das γ-Zählrohr zu schieben.

Dann registriert man mit dem γ-Zählrohr eine Zählrate $(z_{(\gamma+0)})$, die nur von der γ-Strahlung und dem Nullwert herrührt. Mit der entsprechenden Totzeitkorrektur ergibt sich dann die Zählrate nach einer Nulleffektsmessung (z_0) aus der Differenz

$$z_\gamma = z_{(\gamma+0)}\,g_1(\tau_\gamma) - z_{(0)}\,g_2(\tau_\gamma) \cong (z_{(\gamma+0)} - z_{(0)})\,g(\tau_\gamma).$$

Hierbei bedeutet τ_γ die Totzeit des γ-Zählrohres und

$$g(\tau_\gamma) = \frac{1}{1 - (z_{(\gamma+0)} + z_{(0)})\,\tau_\gamma} = \frac{1}{f(\tau_\gamma)}$$

die Totzeitkorrektur.

Bestimmung von $z_{\beta\gamma}$: Sind β-Zählrohr und γ-Zählrohr angeschlossen, so registriert das Zählwerk des Koinzidenzgerätes die gleichzeitig auftretenden β- und γ-Impulse $z_{(\beta\gamma)}$. Da das Glockenzählrohr auch einige γ-Strahlen mitzählt, werden auch Koinzidenzen $(z_{\gamma\gamma})$ zwischen zwei γ-Quanten registriert. Durch die kosmische Strahlung und den Nulleffekt ergeben sich auch ohne Präparat Koinzidenzen (z_{00}). Rein zufällig, bedingt durch das Auflösungsvermögen des Koinzidenzverstärkers, entstehen bei hohen β- und γ-Zählraten noch einige zufällige Koinzidenzen (z_z). Das Koinzidenzzählwerk registriert eine Zählrate $(z_{(\beta\gamma+\gamma\gamma+00+z)})$, die durch $\beta\gamma$, $\gamma\gamma$, 00 und zufällige Koinzidenzen zustande kommt.

Setzt man vor das Glockenzählrohr einen genügend dicken Aluminiumabsorber, so können keine β-γ-Koinzidenzen mehr auftreten. Es wird sodann eine Zählrate $(z_{(\gamma\gamma+00+z)})$ registriert, die nur durch die $\gamma\gamma$-, 00- und zufälligen Koinzidenzen bedingt ist.

Beachtet man die Totzeitkorrekturen, die durch die Totzeit des Glockenzählrohres und des γ-Zählrohres anzubringen sind, so ergibt sich die Näherungsformel

$$z_{\beta\gamma} \cong \{z_{(\beta\gamma+\gamma\gamma+00+z_1)} - z_{(\gamma\gamma+00+z_2)} - z_z\}\; g^*(\tau_\beta)\cdot g^*(\tau_\gamma).$$

Das dritte Glied in der Klammer berücksichtigt die zufälligen Koinzidenzen (z_z), die bei einer Zählrate z_β und z_γ auftreten. Sie lassen sich leicht aus der Formel

$$z_z = 2\tau_K \cdot z_\beta \cdot z_\gamma$$

berechnen, wobei τ_K das Koinzidenzauflösungsvermögen des Koinzidenzverstärkers bedeutet und elektrisch mit einem Doppelimpulsgeber oder durch einfache Zählungen bestimmt werden kann. Die Totzeitkorrekturen berechnet man nach

$$g^*(\tau_\beta) = \frac{1}{1 - z_{(\beta+\gamma+0)}\,\tau_\beta}$$

und

$$g^*(\tau_\gamma) = \frac{1}{1 - z_{(\gamma+0)}\,\tau_\gamma}.$$

Sind auf diese Weise z_β, z_γ und $z_{\beta\gamma}$ bestimmt, so kann die absolute Aktivität nach der in 6.2.2. abgeleiteten Formel berechnet werden, nach welcher

$$\boxed{N = \frac{z_\beta \cdot z_\gamma}{z_{\beta\gamma}}}$$

die Anzahl der Zerfälle je Sekunde angibt. Die Aktivität ist in Curie-Einheiten bzw. in μc umzurechnen ($3{,}7 \cdot 10^{10}$ Zerf./sec = 1 Curie).

Schließlich ist noch auf Grund des Gaussschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes eine Abschätzung des Meßfehlers vorzunehmen. Hiernach wird

$$\frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\left(\frac{\Delta z_\beta}{z_\beta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta z_\gamma}{z_\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\Delta z_{\beta\gamma}}{z_{\beta\gamma}}\right)^2}.$$

Wie in der Arbeitsanleitung beschrieben, werden die Zählraten z_β, z_γ und $z_{\beta\gamma}$ aus der Differenz von zwei Zählraten (z_1 und z_2) ermittelt. (Bei der Koinzidenzzählrate $z_{\beta\gamma}$ kann der Fehler von z_z vernachlässigt werden!) Der absolute Fehler dieser Größen ergibt sich zu

$$\Delta z_x = \sqrt{\Delta z_1^2 + \Delta z_2^2}.$$

Ausführliche Angaben über Fehlerberechnungen sind der Aufgabe 1.2. zu entnehmen.

6.2.5. Beispiel

Zur Ausmessung gelangte ein Co-60-Präparat. Die Messungen wurden mit einer Koinzidenz-Anordnung, wie in Abb. 37 gezeigt, durchgeführt.

Das γ-Zählrohr hatte ein Auflösungsvermögen von $\tau_\gamma = 75\ \mu$s, das β-Zählrohr ein Auflösungsvermögen von $\tau_\beta = 150\ \mu$s und die Auflösungszeit der Koinzidenzstufe betrug 0,6 μs.

Die gesamten Messungen wurden mit einem vor das γ-Zählrohr geschobenen Al-Absorber der Dicke 1 mm durchgeführt, um die β-Teilchen zu absorbieren.

Die Meßtabellen sind hier ausnahmsweise mit aufgenommen, um dem Praktikanten den genauen Weg ausführlich vorzuführen.

Tabelle 11: Meßprotokoll zur Bestimmung von $z_{(\beta\gamma + \gamma\gamma + 00 + z_1)}$

ZW A	ZW E	t (min)	m_i (Imp.)	z (Imp./min)
0	227	20	227	11,3
	453	20	226	11,3
	669	20	216	10,8
	1372	60	703	11,7
	1584	20	212	10,6
	1810	20	226	11,3
	2043	20	233	11,7
	2284	20	241	12,0
	2496	20	212	10,6
	2839	30	343	11,3
	2953	10	114	11,4

$m = 2953$ in 260 min $\qquad \bar{z} = 11{,}35$ Imp./min

$\Delta m = \sqrt{2953} = \pm 55 \qquad \frac{\Delta \bar{z}}{z} = \pm 1{,}8\,\% \qquad \Delta \bar{z} = \pm 0{,}21$ Imp./min

$$\frac{\Delta m}{m} = \pm \frac{55}{2953} = \pm 0{,}018 = \frac{\Delta \bar{z}}{z}$$

Tabelle 12: Meßprotokoll zur Bestimmung von $z_{(\gamma\gamma + 00 + z_2)}$

ZW A	ZW E	t (min)	m_i (Imp.)	z (Imp./min)
0	62	80	62	0,77
	77	20	15	0,75
	100	20	23	1,1
	121	30	21	0,7

$m = 121$ in 150 min $\qquad \bar{z} = 0{,}806$ Imp./min

$\Delta m = \sqrt{121} = \pm 11 \qquad \frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}} = \pm 9{,}1\,\% \qquad \Delta \bar{z} = \pm 0{,}073$ Imp./min

$$\frac{\Delta m}{m} = \pm \frac{11}{121} = \pm 0{,}091 = \frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}}$$

Tabelle 13: Meßprotokoll zur Bestimmung von z_0

ZW A	ZW E	US	m_i (Imp.)	t (min)	z (Imp./min)
0	3	7	199	10	19,9
0	7	23	471	22	21

$m = 670$ in 32 min $\quad \bar{z}_0 = 21$ Imp./min

$$\Delta m = \sqrt{670} = \pm 26 \qquad \frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}} = \pm 4\% \qquad \Delta \bar{z} = \pm 0{,}84 \text{ Imp./min}$$

$$\frac{\Delta m}{m} = \pm \frac{26}{670} = \pm 0{,}039$$

Tabelle 14: Meßprotokoll zur Bestimmung von $z_{(\beta+\gamma+0)}$

ZW A	ZW E	US	m_i (Imp.)	t (min)	z (Imp./min)
0	653	29	41821	10	4182
	654	17	41873	10	4187
	2604	31	169887	40	4247
	655	0	41920	10	4192
	654	57	41913	10	4191
	652	52	41780	10	4178
			$\Sigma m_i = 379194$		

$\bar{z}_{(\beta+\gamma+0)} = 4213$ Imp./min.

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{\sqrt{m}} = \frac{1}{\sqrt{379194}} = \pm 0{,}0016 \qquad \frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}} = \pm 0{,}16\% \qquad \Delta \bar{z} = \pm 6{,}8 \text{ Imp./min}$$

Tabelle 15: Meßprotokoll zur Bestimmung von $z_{(\gamma+0)}$

ZW A	ZW E	US	m_i (Imp.)	t (min)	z (Imp./min)
0	644	12	41228	10	4123
	652	24	41752	10	4175
	650	61	41661	10	4166
	651	34	41698	10	4169
	647	39	41447	10	4145
	652	52	41780	10	4178
	651	2	41666	10	4167
	640	14	40974	10	4097
	643	59	41211	10	4121
					37341

$\bar{z}_{(\gamma+0)} = 4149$ Imp./min

$$\frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}} = \sqrt{\frac{1}{t \cdot n \cdot \bar{z}}} = \sqrt{\frac{1}{10 \cdot 9 \cdot 4149}}$$

$$\Delta \bar{z} = \sqrt{\frac{\bar{z}}{t \cdot n}} = \sqrt{\frac{4149}{10 \cdot 9}} = \pm 6{,}8 \text{ Imp./min}$$

Tabelle 16: Meßprotokoll zur Bestimmung von $z^*_{(\gamma+0)}$
[Vor das Glockenzählrohr wurde ein Al-Absorber geschoben (2 mm)]

ZW *A*	*ZW* *E*	*US*	m_i (Imp.)	*t* (min)	*z* (Imp./min)
0	51	7	3271	10	327
	50	15	3215	10	321
	53	0	3392	10	339
	51	31	3295	10	329
	52	1	3329	10	333
	50	63	3263	10	326
	51	5	3269	10	327
	48	63	3135	10	313
	50	51	3251	10	325
	41	41	3185	10	318
	51	22	3286	10	328
	51	24	3288	10	329
					3915

$$\bar{z}^*_{(\gamma+0)} = 326 \text{ Imp./min}$$

$$\Delta\bar{z} = \sqrt{\frac{326}{10 \cdot 12}} = \pm 1{,}6 \text{ Imp./min}.$$

Berechnungen:

a) z_β

$$z_\beta \approx (z_{(\beta+\gamma+0)} - z^*_{(\gamma+0)})\, g(\tau_\beta)$$

$$g(\tau_\beta) = \frac{1}{1 - (4213 + 326) \cdot \frac{150}{60} \cdot 10^{-6}} = 1{,}0115$$

$$z_\beta \approx 3887 \cdot 1{,}0115 = 3932 \text{ (Imp./min)}.$$

b) z_γ

$$z_\gamma \approx (z_{(\gamma+0)} - z_{(0)})\, g(\tau_\gamma)$$

$$g(\tau_\gamma) = \frac{1}{1 - (4149 + 21) \cdot \frac{75}{60} \cdot 10^{-6}} = 1{,}0052$$

$$z_\gamma \approx 4128 \cdot 1{,}0052 = 4149 \text{ (Imp./min)}.$$

c) $z_{\beta\gamma}$

$$z_{\beta\gamma} \approx \{z_{(\beta\gamma+\gamma\gamma+00+z_1)} - z_{(\gamma\gamma+00+z_2)} - z_z\}\, g^*(\tau_\beta) \cdot g^*(\tau_\gamma)$$

$$z_z = 2 \cdot \frac{0{,}6}{60} \cdot 10^{-6} \cdot 3932 \cdot 4149 = 0{,}326 \text{ (Imp./min)}$$

$$g^*(\tau_\beta) = \frac{1}{1 - 4213 \cdot \frac{150}{60} \cdot 10^{-6}} = 1{,}0101$$

$$g^*(\tau_\gamma) = \frac{1}{1 - 4149 \cdot \frac{75}{60} \cdot 10^{-6}} = 1{,}0052$$

$$z_{\beta\gamma} \approx (11{,}35 - 0{,}806 - 0{,}326) \cdot 1{,}0101 \cdot 1{,}0052 = 10{,}37\ (\text{Imp./min}).$$

Nach der in 6.2.4. angegebenen Formel kann man nun die Aktivität berechnen:

$$N = \frac{3932 \cdot 4149}{10{,}37 \cdot 60} = 26200\ (\text{Imp./sec}).$$

Da $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Zerf./sec $\triangleq$ 1 c, wird die Aktivität des ^{60}Co-Präparates

$$\underline{N = 0{,}708\,\mu\text{c}.}$$

Fehlerrechnung:

$$\frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\left(\frac{\Delta z_\beta}{z_\beta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta z_\gamma}{z_\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\Delta z_{\beta\gamma}}{z_{\beta\gamma}}\right)^2}$$

$$\Delta z_\beta = \sqrt{\Delta z^2_{(\beta+\gamma+0)} + \Delta z^{*2}_{(\gamma+0)}}$$

$$= \sqrt{6{,}8^2 + 1{,}6^2} = \pm 7{,}1; \qquad \frac{\Delta z_\beta}{z_\beta} = \pm 0{,}18\,\%$$

$$\Delta z_\gamma = \sqrt{\Delta z^2_{(\gamma+0)} + \Delta z^2_{(0)}}$$

$$= \sqrt{6{,}8^2 + 0{,}8^2} \approx \pm 6{,}8; \ \frac{\Delta z_\gamma}{z_\gamma} = \pm 0{,}16\,\%$$

$$\Delta z_{\beta\gamma} = \sqrt{\Delta z^2_{(\beta\gamma+\gamma\gamma+00+z_1)} + \Delta z^2_{(\gamma\gamma+00+z_2)}}$$

$$= \sqrt{0{,}21^2 + 0{,}073^2} = \pm 2{,}2; \qquad \frac{\Delta z_{\beta\gamma}}{z_{\beta\gamma}} = \pm 2{,}1\,\%$$

$$\frac{\Delta N}{N} \approx 2{,}2\,\%; \quad \Delta N = 0{,}016\,\mu\text{c}.$$

Die Fehlerrechnung wurde unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die Messung statistisch rein ist. Die Fehler der Totzeitfaktoren sowie von z_z wurden vernachlässigt. Ebenso kann außer acht gelassen werden, daß der zur Bestimmung von $z^*_{(\gamma+0)}$ vor das Glockenzählrohr geschobene Al-Absorber (2 mm) auch ein Teil der γ-Strahlung absorbiert. Zum berechneten Fehler wird sich noch ein systematischer Fehler addieren, der bedingt ist durch $\Delta\tau_K$.

Ergebnis:

$$\underline{N = 0{,}71 \pm 0{,}02\,[\mu\text{c}].}$$

6.3. Aufgabe

Absolute Aktivitätsbestimmung mit dem 4π-Zählrohr

6.3.1. Aufgabenstellung

Die absolute Aktivität eines β-strahlenden Präparates ist mit dem 4π-Zählrohr zu bestimmen.

6.3.2. Grundlagen

Bei einer Zählrohrmessung mit den im allgemeinen verwendeten Zählrohren (zylindrisches GEIGER-MÜLLER-Zählrohr, Glockenzählrohr usw.) gelangt nur ein Bruchteil der vom Präparat ausgehenden Strahlung in das Zählrohr (siehe auch Aufgabe 6.1.). So wird ein Teil der Strahlung in der Luft und im Zählrohrfenster absorbiert. Diese Zählverluste können vermieden werden, wenn das Präparat in das Zählrohrinnere gebracht wird. Ein weiterer Teil der Strahlung geht der Zählung dadurch verloren, daß vom Zählrohr nicht der gesamte Raumwinkel 4π, in den das Präparat Strahlung emittiert, erfaßt wird.

Die Zählrohre, die die gesamte vom Präparat ausgesandte Strahlung erfassen, heißen 4π-Zählrohre [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16]. Sie registrieren die Strahlung im vollen Raumwinkel 4π. Die Abb. 38 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines 4π-Zählrohres.

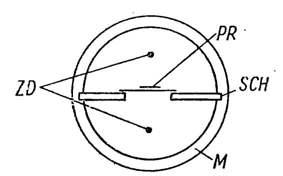


Abb. 38. Prinzip eines 4π-Zählrohres (Querschnitt)
ZD = Zähldrähte, M = Zählrohrmantel, PR = Präparat auf dünner Unterlage auf Schieber SCH

Das 4π-Zählrohr besteht aus einem Metallrohr (M), das durch einen Schieber (SCH) in zwei Halbzylinder geteilt ist. Jeder Halbzylinder ist als vollständiges Zählsystem (ZD = Zähldraht) ausgebildet. Das Präparat (PR) liegt in der Mitte zwischen den beiden Systemen in einer Ausbohrung des Schiebers auf einer dünnen Folie und strahlt direkt in das untere und obere Zählvolumen, so daß der gesamte Raumwinkel 4π erfaßt wird. Zur Registrierung können die Systeme einzeln oder auch parallel geschaltet verwendet werden. Sind beide Systeme parallel geschaltet, so besitzt dieses Zählrohr einen geometrischen Wirkungsgrad $G = 1$. Rückstreuung und Absorption treten nur an der dünnen Unterlage des Präparates auf. Ist bei einem Präparat die Selbstabsorption zu vernachlässigen und wird vom Zählgerät ohne Verlust jeder vom Zählrohr abgegebene Impuls registriert, so werden alle Teilchen, die das Präparat emittiert, gezählt. (Für die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres für β-Strahlung kann 100% eingesetzt werden.)

Die Absorption in der Präparatunterlage kann durch Verwendung dünnster Folien so gering gehalten werden, daß sie bei nicht allzu energiearmer Strahlung vernachlässigt werden kann. Wenn je Atomzerfall mindestens ein ionisierendes Teilchen entsteht, gilt für die absolute Anzahl der Atomzerfälle N

$$N = z_{//}$$

($z_{//}$ = Zählrate bei Parallelschaltung).

Führt nicht jeder Atomzerfall zur Emission eines ionisierenden Teilchens, so muß die Zerfallsrate noch korrigiert werden. Weitere Korrekturen sind anzubringen, falls die oben erwähnten Vernachlässigungen nicht gemacht werden dürfen. Die wahre Zerfallsrate errechnet sich dann zu

$$\boxed{N_w = z_{//\text{korr.}}}$$

6.3.3. Zubehör

1 4π-Zählrohr mit Pumpstand,
1 Messingschieber mit einem auf sehr dünner Unterlage befindlichen radioaktiven Präparat,
1 komplettes Zählgerät,
1 Totzeitstufe.

6.3.4. Arbeitsanleitung

Nachdem das auszumessende Präparat in das 4π-Zählrohr eingebracht worden ist, wird das 4π-Zählrohr ausgepumpt und mit Zählgas (z. B. 1 cm Hg Alkohol und 9 cm Argon) gefüllt. Danach wird die Zählapparatur in Gang gebracht.

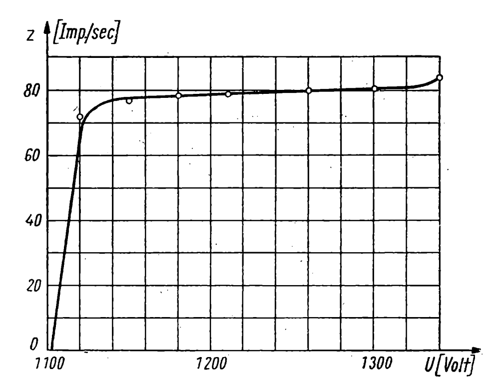


Abb. 39. Zählrohrcharakteristik des 4π-Zählrohres in Parallelschaltung

Es ist günstig, wenn die Zählung mit einer Totzeitstufe (siehe Versuch 2.3.) vorgenommen wird. Bei Verwendung der Totzeitstufe ist eine definierte Totzeit vorgegeben. Hierdurch kann leicht eine genaue Korrektur der Zählrate erreicht werden, und die Plateaus der Zählrohre zeigen einen guten Verlauf.

Zunächst wird die Zählrohrcharakteristik der beiden Systeme einzeln und in Parallelschaltung aufgenommen. Die Arbeitsspannungen und Plateauanstiege sind zu ermitteln. Mit parallel geschaltetem System wird die Zählrate $z_{,,}$ mindestens 5mal auf 1% Genauigkeit bestimmt.

Nach Abschluß dieser Meßreihen wird das Zählrohr wieder vorschriftsmäßig geöffnet und ein leerer Präparatschieber eingeschoben. Das Zählrohr wird erneut ausgepumpt und gefüllt und der Nullwert bei der gleichen Arbeitsspannung bestimmt. Aus der Zählrate mit Präparat kann nach Abzug des Nullwertes und Berücksichtigung der Korrekturen die Anzahl der Atomzerfälle N und somit die absolute Aktivität in Curie-Einheiten angegeben werden (1 c $= 3{,}7 \cdot 10^{10}$ Atomzerfälle/sec).

6.3.5. Beispiel

Der Versuch wurde mit einem ^{204}Tl-Präparat durchgeführt. Der 4π-Zähler war Eigenbau des Instituts für angewandte Radioaktivität. Zählgasfüllung: 1 cm Hg C_2H_5OH + 9 cm Hg Argon. Aufgedrückte Totzeit: 0,5 msec.

Abb. 39 stellt die Zählrohrcharakteristik in Parallelschaltung beider Zählrohrhälften dar. Hieraus entnimmt man die Arbeitsspannung des 4π-Zähl-

rohres in Parallelschaltung bei 1200 Volt, die Plateaulänge zu 140 Volt und die Plateausteigung zu 2%.

Die Zählrate mit parallel geschaltetem Zähler $z_{,,}$ ergibt sich aus der Differenz der gemessenen Zählrate mit Präparat ($z_{p,,}$) und ohne Präparat ($z_{0,,}$ = Leerwert).

Diese Werte wurden, wie in Aufgabe 1.2. beschrieben, bestimmt. Wir erhielten

$$z_{,,} = z_{p,,} - z_{0,,} = 73{,}3 - 2{,}79 = 70{,}51 \text{ Imp./sec}$$

und für

$$\Delta z = \sqrt{\Delta z_1^2 + \Delta z_2^2} = \sqrt{9 \cdot 10^{-2} + 1{,}5 \cdot 10^{-4}}$$

$$= \sqrt{9{,}01_5 \cdot 10^{-2}} = \pm 0{,}301$$

$$z_{,,} = 70{,}51 \pm 0{,}301 \text{ (Imp./sec)}$$

$$z_{,,} = 70{,}5_1 \text{ Imp./sec} \pm 0{,}45\,\%.$$

Da dem Zählrohr eine Totzeit von $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ s aufgedrückt war, erhält man für den korrigierten Wert für $z_{,,}$ unter Verwendung der in Aufgabe 2.3. angegebenen Formel

$$z_{,,\text{korr.}} = \frac{70{,}51}{1 - 70{,}51 \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-3}} = 73{,}06$$

$$z_{,,\text{korr.}} = 73{,}06 \text{ Zerfälle/sec} \pm 0{,}45\,\%.$$

Auch dieser Wert mußte noch korrigiert werden, da 2% aller Atomzerfälle zu *K*-Einfang führen und Zählverluste durch Selbstabsorption im Präparat auftreten. Houtermans, Meyer-Schützmeister und Vincent [14] korrigieren diese Selbstabsorption in den kleinen Kriställchen von 2 bis 3 μ Durchmesser, aus denen nach Eindampfen die aktive Schicht besteht, mit 1,2%.

Somit wurde

$$z_{,,\text{korr.}'} = 76{,}57 \text{ Zerfälle/sec} \pm 0{,}5\,\%$$

und die absolute Aktivität des ^{204}Tl-Präparates

$$\underline{N = 2{,}07 \text{ nc} \pm 0{,}5\,\%},$$

(1 nc = 37 Zerf. pro sec).

Das Präparat befand sich auf einer sehr dünnen Folie, so daß auf weitere Korrekturen verzichtet werden konnte.

Literatur

[1] WEISS, C. F., Radioaktive Standardpräparate, Berlin 1956, S. 197–220.
[2] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 95–104.
[3] FÜNFER, E., und H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, S. 192–195.
[4] DUNWORTH, Rev. Sci. Instr. *11*, 167, 1940.
[5] GRAY, L. H., Brit. med. Bull. *8*, 115, 1952.
[6] PUTMAN, J. L., Brit. J. Rad. *XXIII*, 46, 1950.
[7] PERRY, W. E., NPL, Standardisation of Radioactive Isotopes, 1953.
[8] PUTMAN, J. L., AERE I/M 26, 1957.
[9] OWEN, B., and R. A. LLOYD, Nature *181*, 396, 1958.
[10] LEISTNER, M., Z. f. Phys. *141*, 463, 1955.
[11] HAXEL, O., und F. HOUTERMANS, Z. f. Phys. *124*, 705, 1948.
[12] COHEN, M. RENÉ, C. R. Acad. Sci. (Paris) (1949), S. 229. JOLIOT, M. FRÉDÉRIC, C. R. Acad. Sci. (Paris) (1949), S. 356.
[13] COHEN, R., Ann. de Physique *7*, 185, 1952.
[14] HOUTERMANS, F. G., L. MEYER-SCHÜTZMEISTER und D. H. VINCENT, Z. f. Phys. *134*, 1, 1952.
[15] MEYER-SCHÜTZMEISTER, L., und D. H. VINCENT, Z. f. Phys. *134*, 9, 1952.
[16] LEISTNER, M., Z. f. angew. Phys. *8*, 331, 1956.

II. KAPITEL: SZINTILLATIONSZÄHLERMESSUNGEN

7. GRUPPE

GRUNDMESSUNGEN AM PHOTOSEKUNDÄRELEKTRONENVERVIELFACHER

Einführung: Der Sekundärelektronenvervielfacher ist ein Hauptbestandteil des Szintillationszählers [1], [2], [3], [4], [5]. Er hat die Aufgabe, die durch radioaktive Strahlung im Leuchtstoff (Szintillationskristall) entstehenden Lichtblitze durch Photoelektronen-Vervielfachung in meßbare Stromimpulse umzuwandeln.

Ein zur Szintillationszählung geeigneter PSEV muß bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Er muß u. a. eine gute Lichtempfindlichkeit zeigen, der thermische Rauscheffekt darf nicht zu groß sein, die Photokathode muß eine für die Farbe des Szintillationslichtes günstige spektrale Empfindlichkeit haben.

Die folgenden Aufgaben der 7. Gruppe sollen dazu dienen, mit einigen charakteristischen Eigenschaften des PSEV bekannt zu werden.

7.1. Aufgabe

Spannungsabhängigkeit der Lichtempfindlichkeit des PSEV

7.1.1. Aufgabenstellung

Die Spannungsabhängigkeit der Lichtempfindlichkeit eines PSEV ist durch integrierende Messung mit einem Szintillationszähler zu prüfen.

7.1.2. Grundlagen

Der PSEV ist im Prinzip eine Vakuum-Photozelle, in der die aus der Photokathode ausgelösten Photoelektronen durch den Effekt der Sekundärelektronenemission um den Faktor 10^6 bis 10^8 und mehr vervielfacht werden. Man beschleunigt die Photoelektronen durch Anlegen einer Spannung und läßt sie auf eine Antikathode aus geeignetem Material auftreffen. Dabei werden je auftreffendes Elektron mehrere Sekundärelektronen gebildet, die wiederum durch ein Potentialgefälle beschleunigt werden und aus einer weiteren Antikathode neue Sekundärelektronen herausschlagen. Dieser Vorgang wird im Photosekundärelektronenvervielfacher noch mehrmals (8—10mal) wiederholt, bis aus dem durch eine Szintillation an der Photokathode erzeugten unmeßbar kleinen Strom ein meßbarer Stromimpuls am Ausgang des PSEV geworden ist.

Die Empfindlichkeit des PSEV kann durch die Spannung zwischen den einzelnen Elektroden variiert werden. Sie läßt sich jedoch nicht beliebig erhöhen. Auch wenn kein Licht auf die Photokathode des PSEV fällt, werden aus dieser sowie aus den Prallelektroden thermische Elektronen ausgelöst, die in gleicher Weise wie die durch Lichtquanten ausgelösten Photoelektronen durch das Vervielfachersystem vervielfacht werden und am Ausgang des PSEV schwache, aber noch meßbare Stromimpulse liefern. Durch diesen „Rauscheffekt", der durch Kühlung etwas herabgesetzt werden kann, wird die Empfindlichkeit des PSEV für Szintillationen begrenzt. Es können nur die Szintillationen registriert werden, die aus der Photokathode genügend Photoelektronen auslösen, so daß sich der entsprechende Stromimpuls am Ausgang des PSEV deutlich von den Rauschimpulsen abhebt.

7.1.3. Zubehör

1 Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV) mit Spannungsteiler,
1 stabilisiertes Hochspannungsgerät (regelbar),
1 Skalengalvanometer,
1 ^{204}Tl-Präparat,
1 Szintillator für β-Strahler.

7.1.4. Arbeitsanleitung

Um die Lichtempfindlichkeits-Spannungscharakteristik des PSEV aufzunehmen, muß eine konstante Lichtquelle zur Verfügung stehen. Eine einfache konstante Lichtquelle erhält man, indem man einen Szintillator mit einem verhältnismäßig langlebigen radioaktiven Präparat zur Fluoreszenz anregt. Geeignet ist z. B. ein ^{204}Tl-Präparat (einige μc) und ein Plastmasse-Szintillator für β-Strahlung (siehe Aufgabe 8.2.). Die Abb. 40a und b zeigen die Schaltung der Meßanordnung. Der Lichtstrom wird integrierend mit einem Galvanometer gemessen. Damit das Galvanometer nicht auf Hochspannung

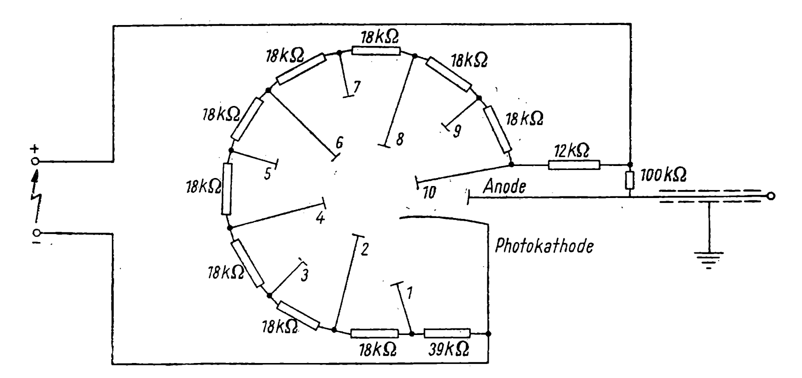


Abb. 40a. Schaltung des Photosekundärelektronenvervielfachers

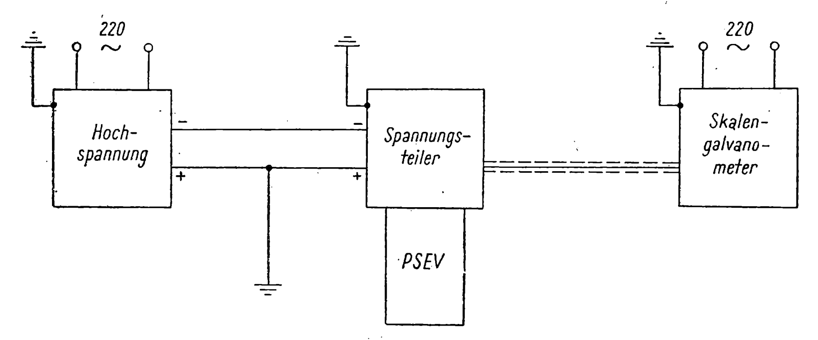


Abb. 40b. Blockschaltschema der PSEV-Anordnung

liegt, muß die Anode des PSEV (+-Pol) geerdet werden. Bei abgeschalteter Spannung ist vorher am Galvanometer der Nullpunkt einzustellen. Sodann wird der Galvanometerstrom in Abhängigkeit von der an den PSEV angelegten Spannung gemessen. Dabei wird die Spannung um jeweils 50 Volt gesteigert und nach jeder Einstellung etwa 3 Minuten bis zur Ablesung des Galvanometers gewartet. Außerdem wird bei jeder Spannungseinstellung der Galvanometerausschlag abgelesen, der sich einstellt, wenn sich kein Präparat

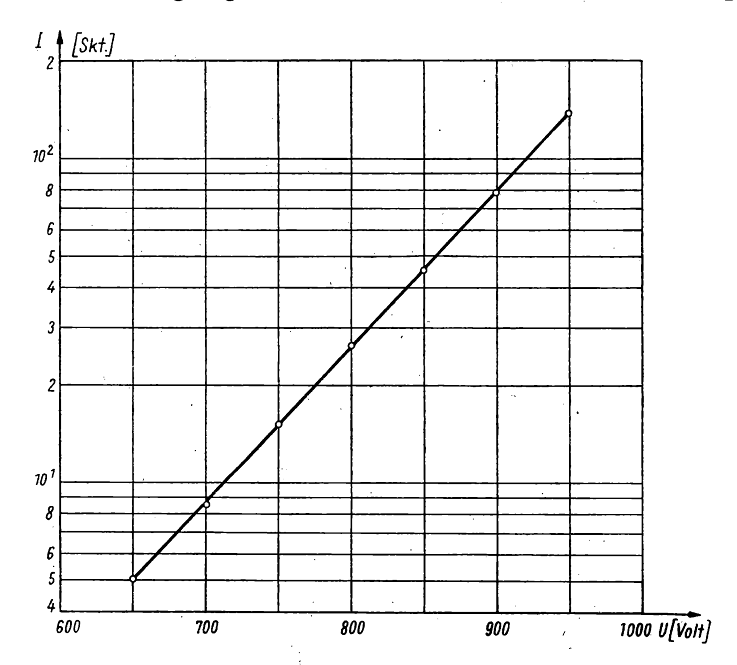


Abb. 41. Spannungsabhängigkeit der Lichtempfindlichkeit des PSEV

unter dem Szintillator befindet (Dunkelstrom); dieser Wert wird vom Meßwert abgezogen. Die Charakteristik wird nur bis zu einem bestimmten Spannungswert aufgenommen, bei welchem das „Rauschen" einsetzt. Dieser Grenzwert richtet sich ganz nach dem verwendeten PSEV und macht sich sofort in der Charakteristik dadurch bemerkbar, daß der Ausschlag am Skalengalvanometer (auch ohne Präparat) plötzlich einen sehr viel höheren Wert anzeigt, als nach dem normalen Verlauf der Charakteristik zu erwarten ist. Die Spannungsabhängigkeit der Empfindlichkeit wird daher am besten schon während der Messung auf einfach logarithmisch geteiltem Millimeterpapier (Spannung auf der linearen Skala) aufgetragen. Der Verlauf der Kurve ist zu diskutieren.

7.1.5. Beispiel

Zur Messung wurde ein PSEV vom Typ RCA 5819 verwendet, als Szintillator ein Plastmasse-Szintillator (3% Terphenyl und 0,03% Tetraphenylbutadien in Polystyrol). Die Messung des Vervielfacherstromes I wurde mit einem Galvanometer Typ LG Nr. 175 vom VEB Geräte- und Reglerwerk Teltow, Geogeräte — Brieselang durchgeführt. Nach jeder Spannungseinstellung betrug die Wartezeit bis zur Ablesung 5 Minuten.

In Abb. 41 ist das Ergebnis der Messungen auf halblogarithmischem Papier aufgetragen. In dieser Darstellung zeigt die Kurve einen vollkommen linearen Verlauf.

7.2. Aufgabe

Abhängigkeit des thermischen Rauscheffektes von der PSEV-Spannung und der Verstärkereinstellung

7.2.1. Aufgabenstellung

Der thermische Rauscheffekt eines PSEV ist in Abhängigkeit von der an den PSEV angelegten Spannung bei zwei verschiedenen Eingangsempfindlichkeiten des verwendeten Impulsverstärkers zu messen.

7.2.2. Grundlagen

Wie schon in 7.1.2. erwähnt, werden auch durch thermische Effekte Elektronen aus der Photokathode und den Prallelektroden befreit. Diese Elektronen durchlaufen, genauso wie die Photoelektronen, das Vervielfachersystem, werden also vervielfacht, und es kommt am Ausgang des PSEV zu Stromimpulsen. Diese sind natürlich kleiner als die normalen, durch Photoelektronen, d. h. durch die radioaktiven Teilchen im Szintillator ausgelösten Lichtblitze. Ist die Verstärkung des zur Einzelteilchenzählung verwendeten Eingangs-Impulsverstärkers sehr hoch, so werden die durch den Rauscheffekt entstehenden Impulse mitgezählt. Ist die Verstärkung gering, so werden bei niedrigeren PSEV-Spannungen diese „Störimpulse" nicht mitgezählt,

bei höheren PSEV-Spannungen jedoch erreichen die Stromimpulse schließlich doch eine Größe, die dazu ausreichen kann, den Untersetzer zum Ansprechen zu bringen.

7.2.3. Zubehör

1 Photosekundärelektronenvervielfacher,
1 stabilisiertes Hochspannungsgerät (regelbar),
1 Siebkette,
1 komplettes Zählgerät (Eingangsverstärker mit verschieden einstellbarem Verstärkungsgrad),
1 Oszillograph.

7.2.4. Arbeitsanleitung

Der PSEV wird für diese Messung ohne Szintillator und ohne radioaktives Präparat verwendet. Die Schaltung des PSEV zur Impulszählung ist in Abb. 42 angegeben. Bei dieser Messung muß die Photokathode (negativer Pol) auf Erdpotential gelegt werden, da sonst schon bei relativ niedrigen Spannungen an der Anode des PSEV Störimpulse auftreten, die einen erhöhten Nulleffekt

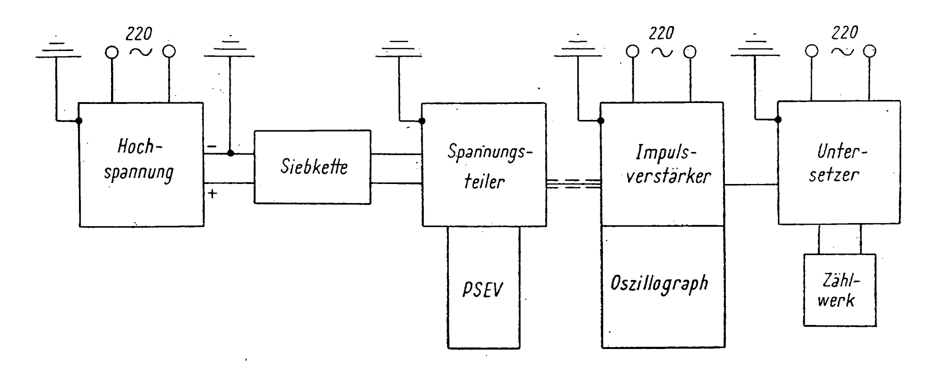


Abb. 42. Schaltung der PSEV-Anordnung zur Impulszählung

oder ein „Rauschen“ vortäuschen. Die besondere Siebkette dient dazu, eine schwache, der Hochspannung überlagerte Wechselspannung zu beseitigen. Diese hat zwar auf die einzelnen Messungen keinen Einfluß, stört aber eine eventuelle Beobachtung der Impulse am Oszillographen. Der Verstärker wird zunächst auf höchste Eingangsempfindlichkeit eingestellt. Am Untersetzer wird der direkte Eingang benutzt. Die Spannung am PSEV wird um jeweils 50 Volt erhöht und die Zahl der Imp./min gezählt. Bei niedrigen Spannungen ist die Zählrate Null. (Eventuell auftretende Impulse rühren von Netzstörungen her.) Bei einer bestimmten Spannung setzt das Rauschen ein. Die Spannung am PSEV wird nicht weiter erhöht, wenn die Zählrate mehr als 30000 Imp./min

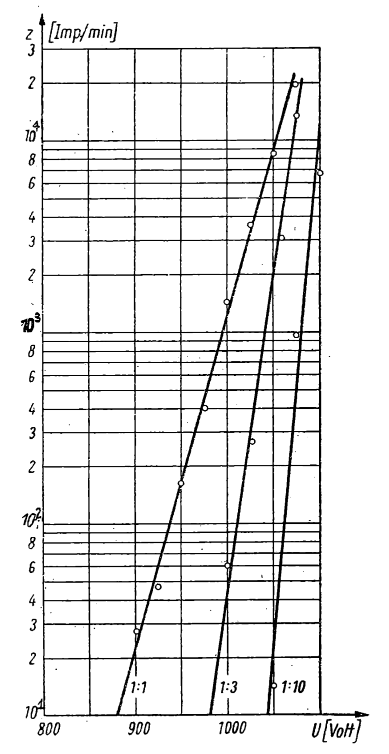
beträgt. Man überzeuge sich, daß das Einsetzen des Rauschens nicht allein von der Spannung am PSEV, sondern auch von der Verstärkereinstellung abhängt, indem man die Messungen bei geringerer Eingangsempfindlichkeit wiederholt.

Die Ergebnisse sind graphisch darzustellen und zu diskutieren.

7.2.5. Beispiel

Die Messungen wurden mit einem PSEV vom Typ RCA 5819 durchgeführt.

Nach jeder Spannungseinstellung wurde 5 Minuten bis zur Zählung der Impulse gewartet. Die Messungen erfolgten mit drei verschiedenen Eingangsempfindlichkeiten des Verstärkers (1 : 1, 1 : 3, 1 : 10). Man entnimmt der graphischen Darstellung in Abb. 43 sehr deutlich, daß die Zählrate z, also der thermische Rauscheffekt, mit steigender PSEV-Spannung ansteigt und bei um so höherer Spannung einsetzt, je unempfindlicher der Verstärkereingang ist.



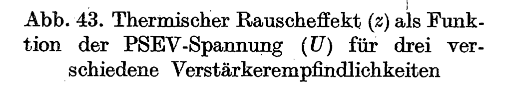


Abb. 43. Thermischer Rauscheffekt (z) als Funktion der PSEV-Spannung (U) für drei verschiedene Verstärkerempfindlichkeiten

7.3. Aufgabe

Bestimmung der relativen spektralen Empfindlichkeit eines PSEV

7.3.1. Aufgabenstellung

Der relative Verlauf der spektralen Empfindlichkeitskurve eines PSEV ist auf einfachem Wege zu bestimmen.

7.3.2. Grundlagen

Die Photokathode eines PSEV besteht aus einem Material, welches sich besonders gut zur Ablösung von Photoelektronen eignet [2], [6]. Je nach der Farbe des Fluoreszenzlichtes (Energie der Photonen) ist dieses Material auszuwählen.

Für rotes Licht eignet sich gut eine Wismut-Cäsium-Kathode, für blaues Licht eine Antimon-Cäsium-Kathode. Durch Kombination verschiedener Materialien und durch besondere Herstellungsverfahren ist es möglich, Photokathoden mit den verschiedensten spektralen Empfindlichkeitsverteilungen zu erhalten. Da die zur Szintillationszählung verwendeten Leuchtstoffe meistens im Blauen fluoreszieren (ZnS-Ag [für α-Strahlen] bei 4500 Å, Anthracen [für β-Strahlen] bei 4400 Å, NaJ-Tl [für γ-Strahlen] bei 4100 Å), muß man für diese Zwecke PSEV verwenden, die in diesem Wellenlängengebiet besonders empfindlich sind und im roten und ultraroten Gebiet geringere Empfindlichkeit zeigen. Früher verwendete man Kathoden aus Antimon und Cäsium. Geeigneter erscheint heute Sb-K-Na (Cs führt zu unerwünschten Elektronenemissionseffekten an den Dynoden).

Die spektrale Empfindlichkeitskurve muß absolut bekannt sein, wenn man z. B. Quanten- oder Energieausbeutebestimmungen von Leuchtstoffen durchführt. Die Bestimmung der absoluten spektralen Empfindlichkeitskurve erfolgt mittels monochromatischer Strahlung verschiedener Wellenlängen und eines absolut geeichten Photoelementes. Auf die absolute Eichung des Photoelementes kann verzichtet werden, wenn nur eine relative spektrale Empfindlichkeitskurve verlangt wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn ein PSEV in bezug auf seinen empfindlichsten Wellenlängenbereich untersucht werden soll.

In dieser Aufgabe soll auf einfachstem Wege (ohne Verwendung eines Monochromators) die relative spektrale Empfindlichkeitskurve eines PSEV aufgenommen werden.

7.3.3. Zubehör

1 Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV),
1 stabilisiertes Hochspannungsgerät (HS),
1 Satz Zeiss-Metallinterferenzfilter (Hg-Linien),
2 Skalengalvanometer,
1 Quecksilberdampflampe (HBO 500 mit Gehäuse).

7.3.4. Arbeitsanleitung

Die von einer Quecksilberdampflampe, z. B. HBO 500, emittierten Spektrallinien werden durch Zeiss-Metallinterferenzfilter einzeln herausgefiltert und ihre Intensitäten mit einem Vakuumthermoelement gemessen. Gleichzeitig werden die Intensitäten auf die Photokathode des PSEV gegeben und die Vervielfacherströme gemessen. Wegen der sehr viel größeren Empfindlichkeit eines PSEV muß man, um vergleichbare Thermoströme J_{Th} und PSEV-Ausgangsströme J_{Ph} zu erhalten, eine Blende vor den PSEV bringen, so daß nur eine kleine Fläche der Kathode belichtet wird. Das Verhältnis der gemessenen Ströme

$$\frac{J_{Ph}}{J_{Th}} = E_{rel}$$

ist ein Maß für die relative Photokathodenempfindlichkeit des PSEV.

7.3.5. Beispiel

Die relative spektrale Photokathodenempfindlichkeit eines PSEV der Firma Zeiss-Jena wurde untersucht. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampflampe HBO 500 (MLU 507032, MGL Berlin). Durch Zeiss-Metallinterferenzfilter wurden monochromatische Linien folgender Wellenlängen herausgefiltert: 3600 Å, 3860 Å, 4030 Å, 4340 Å, 4900 Å, 5496 Å und 5750 Å.

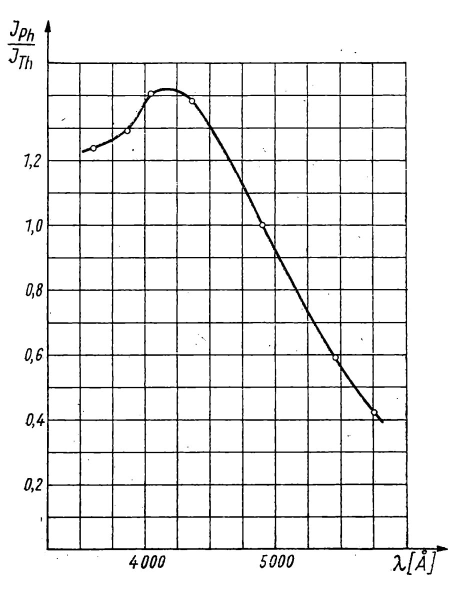


Abb. 44. Relative spektrale Empfindlichkeit eines PSEV

Die Intensität dieser Linien konnte mit einem Vakuumthermoelement (wellenlängenunabhängig!) gemessen werden. Gleichzeitig wurden die Intensitäten in 70 cm Abstand der Photokathode des PSEV als Vervielfacherstrom gemessen (PSEV wellenlängenabhängig!). Um mit den Thermoströmen vergleichbare Vervielfacherströme zu erhalten, wurde vor die Photokathode des PSEV eine Blende von 0,8 mm² gesetzt. Das Verhältnis $\frac{J_{Ph}}{J_{Th}}$ der beiden Ströme, in Abb. 44 in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ aufgetragen, läßt deutlich ein Empfindlichkeitsmaximum bei 4200 Å erkennen. Es handelt sich also hierbei um eine im Blauen empfindliche Photokathode, also sicher um eine $(SbCs_3)$-Cs-Photokathode.

Anmerkung: Dies ist nur eine sehr grobe Methode, die auf das Verfahren im Prinzip hinweisen soll. Auch wäre noch zu prüfen, ob die spektrale Empfindlichkeit über die gesamte Photokathode gleiches Verhalten zeigt und ob eine Spannungsabhängigkeit zu beobachten ist.

Literatur

[1] FÜNFER, E., und H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Karlsruhe 1954, S. 86—96.
[2] HARTMANN, W., und F. BERNHARD, Fotovervielfacher und ihre Anwendung in der Kernphysik, Berlin 1957.
[3] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 305—319.
[4] BIRKS, I. B., Scintillation Counters, London 1954.
[5] CURRAN, S. C., Luminescence and Scintillation Counters, London 1953.
[6] GÖRLICH, P., Die Photozellen, Leipzig 1951.

8. GRUPPE

SZINTILLATIONSZÄHLER FÜR ALPHA-, BETA- UND GAMMASTRAHLUNG

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6]: Organische oder anorganische Luminophore werden nicht nur durch Licht zur Lumineszenz angeregt, sondern auch durch radioaktive Strahlung.

Jedes Quant oder Teilchen erzeugt in Wechselwirkung mit dem Szintillator Photonen, deren Zahl sowohl von der Güte des Szintillators als auch von der Art des Teilchens und seiner an den Szintillator abgegebenen Energie abhängt. Die durch ein Teilchen oder Quant erzeugten Photonen summieren sich zu einem Lichtblitz (Szintillation). Nur in wenigen besonders günstigen Fällen sind diese einzelnen Szintillationen noch mit dem Auge zu erkennen. Zu ihrer Registrierung benötigt man einen Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV) und in den meisten Fällen noch einen Impulsverstärker.

Eine hohe Meßempfindlichkeit des Szintillationszählers ist zu erzielen, wenn man Szintillatoren verwendet, die genügend Energie absorbieren, viel der absorbierten Energie in Licht umwandeln (gute Lichtausbeute) und wenn man dafür sorgt, daß ein möglichst großer Teil des emittierten Lichtes auf die Photokathode gelangt.

Durch Art und Form der Szintillatoren kann man den Szintillationszähler an die verschiedenen Meßbedingungen anpassen.

Sollen z. B. α-Teilchen neben β- und γ-Strahlung nachgewiesen werden, so verwendet man sehr dünne Schirme (ZnS-Ag, 5 mg/cm^2). In diesen geben die α-Teilchen ihre Energie vollständig ab. Dagegen werden β- und γ-Strahlen so gut wie gar nicht absorbiert und deshalb auch nicht registriert. Zum Nachweis von β-Strahlung muß man, je nach Energie der Strahlung, dickere Schirme verwenden (0,2—5 mm). Hierfür sind vor allem organische Szintillatoren, wie Kristalle aus Anthracen bzw. Stilben oder Lösungen organischer lumineszierender Substanzen in Xylol, Toluol oder Polystyrol, geeignet. Infolge der geringen Dichte dieser Substanzen wird in ihnen γ-Strahlung nur relativ schwach absorbiert.

Zur Registrierung der γ-Strahlung verwendet man große Szintillatoren von hoher Dichte, damit ein möglichst großer Teil der energiereichen Strahlung absorbiert wird. Bewährt haben sich besonders Kristalle aus Natriumjodid, die mit Thallium aktiviert sind. Da Natriumjodid stark hygroskopisch ist, müssen die Kristalle gegen Feuchtigkeit geschützt werden. Kaliumjodid-

Kristalle sind zwar weniger hygroskopisch, haben aber ein geringeres Lumineszenzvermögen als NaJ-Tl. Außerdem stört bei ihnen die β-Strahlung des natürlichen Kaliumisotopes ^{40}K.

8.1. Aufgabe

Aufnahme von Szintillationszählercharakteristiken für Alphastrahler

8.1.1. Aufgabenstellung

Die Spannungscharakteristik eines für α-Strahlung geeigneten Szintillationszählers ist aufzunehmen.

8.1.2. Grundlagen

Die Charakteristik eines Szintillationszählers ist stark abhängig von der Art und Form des verwendeten Szintillators (Leuchtstoffes) und der Art der Energie der Strahlung. Für α-Strahlung eignet sich besonders gut, wegen der günstigen Lichtausbeute, Zinksulfid mit Silber aktiviert [7], [8], [9]. Schon sehr dünne Leuchtstoffschichten, die sich durch ein Flotationsverfahren einfach herstellen lassen, absorbieren die α-Strahlung vollkommen und wandeln die Strahlung mit etwa 28%iger Ausbeute in Licht der Wellenlänge von etwa 4500 Å um. Wegen der verhältnismäßig großen Undurchsichtigkeit der Leuchtstoffschicht für das eigene Fluoreszenzlicht dürfen die Schichten nicht zu dick sein. Die günstigste Schichtdicke richtet sich nach dem Herstellungsverfahren der Schicht, nach der Körnigkeit des Leuchtstoffes u. a. und wird am besten auf experimentellem Wege ermittelt (hierzu Aufgabe 9.1.). Mit einer Schichtdicke von etwa 5—8 mg/cm² ZnS-Ag kann man gut eine Szintillationszähler-Charakteristik für α-Strahler ermitteln.

Für niedrigere Spannungen ist die Verstärkung im PSEV gering, so daß nur die großen Lichtblitze zu Stromimpulsen am Ausgang des PSEV führen, die den Impulsverstärker zum Ansprechen bringen. Mit steigender Spannung gelangen immer mehr Impulse zur Zählung, bis im Gebiete des Plateaus die Impulsrate spannungsunabhängig wird. α-Strahler, Szintillator, PSEV und Verstärker sind für die Charakteristik bestimmend. Dies läßt sich leicht durch Variieren der einzelnen Faktoren prüfen.

8.1.3. Zubehör

1 PSEV mit Spannungsteiler in Meßgehäuse,
1 stabilisiertes Hochspannungsgerät,
1 Siebkette,
1 komplettes Zählgerät (Eingangsverstärker mit verschieden einstellbarem Verstärkungsgrad),
1 Oszillograph,
1 Zinksulfid-Leuchtschirm (etwa 5 mg/cm² ZnS-Ag),
1 α-Strahlpräparat,
1 ^{60}Co-Präparat,
1 dünne Absorberfolie.

8.1.4. Arbeitsanleitung

Die Aufnahme der Spannungscharakteristik eines Szintillationszählers erfolgt in der gleichen Weise wie beim Zählrohr. Die Zählraten werden bei genügend hoher Impulsdichte etwa 1 Minute gemessen, und die Spannung wird dabei jeweils um 50 Volt erhöht. Es ist zu empfehlen, nach jeder Spannungseinstellung etwa 3 Minuten bis zur Messung zu warten. Der Nulleffekt wird bei jedem Spannungswert sofort mitgemessen (Messung ohne Präparat = Rauscheffekt) und der Wert von der Impulsrate mit Präparat abgezogen. Übersteigt der Rauscheffekt den Wert von etwa 200 Imp./min (siehe Aufgabe 7.2.), so ist auf eine weitere Spannungssteigerung zu verzichten. Die Charakteristik ist am besten auf einfach logarithmisch geteiltem Millimeterpapier zu zeichnen.

Man überzeuge sich durch Auswechseln des α-Strahlpräparates durch ein β- und γ-strahlendes Präparat (z. B. ^{60}Co), daß der ZnS-Ag-Szintillationszähler nur α-Strahlung registriert. Es genügt auch, durch Zwischenschieben einer dünnen Absorberfolie zwischen Präparat und Szintillator die α-Teilchen zu absorbieren. Der Szintillationszähler zählt dann nur noch den Nullwert. Die Impulse können gleichzeitig im Oszillographen beobachtet werden. Die Meßanordnung ist die gleiche wie in Abb. 42 (Aufgabe 7.2.).

8.1.5. Beispiel

Die Spannungscharakteristik wurde mit einem ZnS-Ag-Leuchtschirm (5,5 mg/cm²), einem PSEV vom Typ RCA 5819 und einem Uranoxydpräparat

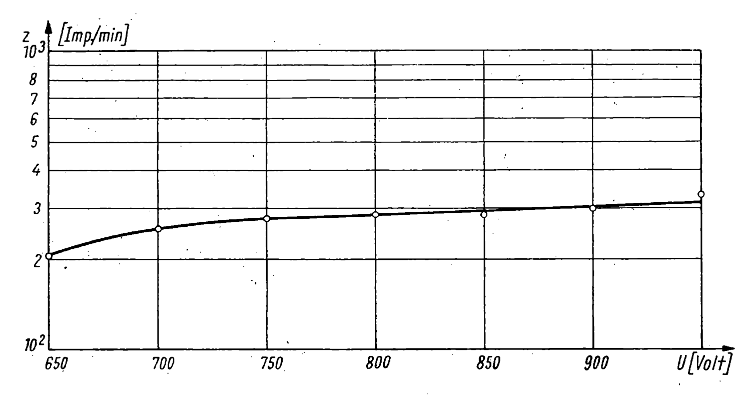


Abb. 45. Spannungscharakteristik eines α-Szintillationszählers

aufgenommen. (Wartezeit nach jeder Spannungseinstellung 10 Minuten.) Abb. 45 stellt die erhaltene Charakteristik nach Abzug des Nulleffektes dar (ein registrierbarer Nulleffekt setzt erst bei 900 Volt ein [thermisches Rauschen]).

8.2. Aufgabe

Aufnahme von Szintillationszählercharakteristiken für Betastrahler

8.2.1. Aufgabenstellung

Die Spannungscharakteristik eines für β-Strahlung geeigneten Szintillationszählers ist aufzunehmen.

8.2.2. Grundlagen

Für β-Strahlung eignen sich besonders gut organische Substanzen [10], [11], [12] als Szintillatoren, wie z. B. Kristalle aus Anthracen, Stilben u. a. Diese Kristalle sind für das eigene Fluoreszenzlicht verhältnismäßig gut durchsichtig, so daß trotz der geringeren Energieausbeute und der geringeren Ionisierungsdichte der β-Strahlen im Vergleich zur α-Strahlung auch aus den dickeren Leuchtstoffschirmen (diese Dicke richtet sich nach der Energie der Strahlung [0,2 bis 5 mm]) genügend Licht zur Registrierung eines β-Teilchens auf die Photokathode des PSEV gelangt. Die Charakteristik eines β-Szintillationszählers hängt von den gleichen Faktoren ab wie die eines α-Szintillationszählers (siehe Aufgabe 8.1.).

8.2.3. Zubehör

1 PSEV mit Spannungsteiler in Meßgehäuse,
1 stabilisiertes Hochspannungsgerät,
1 Siebkette,
1 komplettes Zählgerät,
(1 Oszillograph),
verschiedene Leuchtschirme (Anthracen, Stilben, Plastmasse-Szintillatoren),
1 β-Strahlpräparat (z. B. ^{204}Tl).

8.2.4. Arbeitsanleitung

Die Charakteristik ist nach dem gleichen Verfahren aufzunehmen, wie in Aufgabe 8.1.4. beschrieben. Man führe die Messungen für verschiedene Szintillatoren durch, zeichne die Charakteristiken auf einfach logarithmisch geteiltes Millimeterpapier und vergleiche sie miteinander. Geeignet sind Szintillatoren aus Anthracen, Stilben oder Plastmasse-Szintillatoren.

Von allen Zählraten ist stets der Nulleffekt abzuziehen. Zwischen Szintillator und Photokathode des PSEV muß für guten Kontakt gesorgt werden. Mit Hilfe von Lichtleitern (z. B. aus Polystyrol, Plexiglas, Quarz, Lucit) und Paraffinöl wird ein guter optischer Kontakt erreicht.

8.2.5. Beispiel

Die Spannungscharakteristik wurde mit einem Anthracen-Kristall (Dicke 1,2 mm), mit einem PSEV vom Typ RCA 5819 und einem ^{204}Tl-Präparat

(reiner β-Strahler!) aufgenommen. Zum Vergleich wurden die Messungen mit Stilben und zwei Plastmasse-Szintillatoren P-5 (Terphenyl [3%] und Tetraphenylbutadien [0,03%] in Polystyrol, Dicke 5 mm) und P-33 (Zusammensetzung wie P-5, Dicke 33 mm) wiederholt.

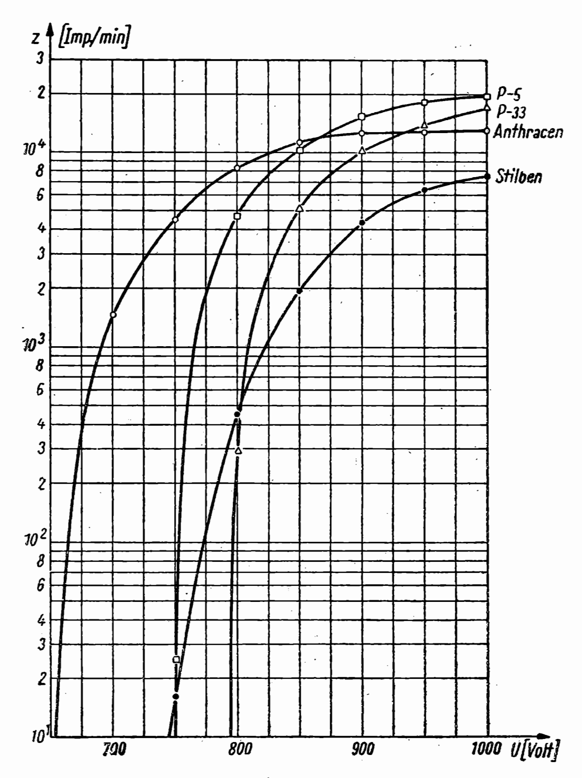


Abb. 46. Spannungscharakteristiken eines β-Szintillationszählers mit vier verschiedenen Szintillatoren

Man entnimmt der Abb. 46, daß von den hier untersuchten Szintillatoren Anthracen in dem vorliegenden Spannungsbereich ($>$ 850 Volt) am geeignetsten ist.

Anmerkung: Ein relativer Vergleich der Zählraten für die verschiedenen Szintillatoren, also ein Empfindlichkeitsvergleich, kann nach Abb. 46 nicht vorgenommen werden, da die Fläche des Anthracenkristalls kleiner als die des Plastmasse-Szintillators (etwa $^2/_3$) und die Stilbenfläche aus kleinen Kriställchen von der Größe der P-5-Fläche zusammengesetzt war. P-5 und P-33 hatten gleiche Auffangflächen. Der Vergleich dieser beiden Charakteristiken beweist die gute Durchsichtigkeit der Plastmasseszintillatoren.

8.3. Aufgabe

Aufnahme von Szintillationszählercharakteristiken für Gammastrahlung

8.3.1. Aufgabenstellung

Die Spannungscharakteristik eines für γ-Strahlung geeigneten Szintillationszählers ist aufzunehmen.

8.3.2. Grundlagen

Szintillationszähler zur Registrierung der durchdringenden γ-Strahlung erfordern Szintillatoren mit besonders gutem Absorptionsvermögen für γ-Strahlung. Die leichten Atome der Kohlenwasserstoffe erscheinen hierzu weniger geeignet, oder man muß besonders dicke Schichten verwenden, wobei wiederum gute Lichtdurchlässigkeit verlangt wird.

Plastmasse-Szintillatoren eignen sich z. B. hierzu, da sie sich leicht in dickeren Blöcken herstellen lassen. Geeigneter jedoch sind Szintillatoren, die schwerere Atome enthalten, z. B. NaJ-Kristalle mit Thallium aktiviert oder KJ-Kristalle mit Thallium aktiviert. Beide Kristallarten enthalten Jod, welches schwer genug ist, um γ-Strahlung in genügendem Maße zu absorbieren, so daß über die erzeugten Elektronen genügend Fluoreszenzlicht entsteht. KJ hat den Nachteil, daß infolge der ^{40}K-Strahlung ein erhöhter Nulleffekt auftritt.

8.3.3. Zubehör

1 PSEV mit Spannungsteiler in Meßgehäuse,
1 stabilisiertes Hochspannungsgerät,
1 Siebkette,
1 komplettes Zählgerät (mit Impulsverstärker mit einstellbarer Eingangsempfindlichkeit),
(1 Oszillograph),
Szintillatoren für γ-Strahler (NaJ-Tl, Plastmasse-Szintillator),
1 ^{60}Co-Präparat,
1 Al-Absorber, etwa 1,5 mm.

8.3.4. Arbeitsanleitung

Die Charakteristik ist nach dem gleichen Verfahren aufzunehmen wie in Aufgabe 8.1.4. beschrieben. Die Messungen werden mit den beiden obengenannten Szintillatoren durchgeführt, auf einfach logarithmischem Papier graphisch dargestellt und die Charakteristiken miteinander verglichen und diskutiert. Von allen Zählraten ist stets der Nulleffekt abzuziehen. Zur Durchführung der Messungen eignet sich ein ^{60}Co-Präparat. Das ^{60}Co-Präparat ist mit einem die β-Strahlung absorbierenden Aluminiumabsorber zu bedecken. (Zwischen Szintillator und Photokathode des PSEV muß auch hier, wie in 8.2.4. angegeben, für guten Kontakt gesorgt werden.)

8.3.5. Beispiel

Die Spannungscharakteristiken wurden mit einem NaJ-Tl, einem Plastmasse-Szintillator P-33 (siehe Aufgabe 8.2.) und einem ^{60}Co-Präparat (1,5 mm Al-Absorber) aufgenommen. Das Ergebnis zeigt Abb. 47. Der NaJ-Tl-Kristall

ist bei niedrigeren PSEV-Spannungen dem Szintillator P-33 vorzuziehen. Auch hier darf aus der Abbildung kein Empfindlichkeitsvergleich vorgenommen werden.

8.4. Aufgabe

Vergleich von Gammastrahlmessungen mit Geiger-Müller-Zählrohr und Szintillationszähler

8.4.1. Aufgabenstellung

Die γ-Strahlempfindlichkeit eines γ-Strahlzählrohrs ist mit derjenigen eines Szintillationszählers durch Aufnahme von Zählraten mit einem ^{60}Co-Präparat zu vergleichen.

8.4.2. Grundlagen

Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines γ-Strahlzählrohres ist sehr gering. Nur 1—2% der auf das Zählrohr treffenden γ-Quanten erzeugen durch die in Aufgabe 3.1. beschriebenen Effekte (Photoeffekt, Compton-Effekt, Paarbildungseffekt) Elektronen, die das Zählrohrgas ionisieren und zu einem registrierbaren Zählrohrimpuls führen.

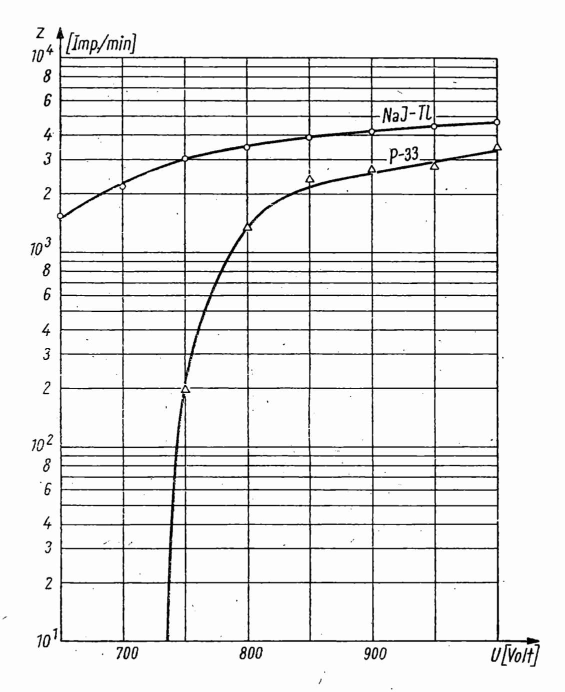


Abb. 47. Spannungscharakteristiken eines γ-Szintillationszählers mit zwei verschiedenen Szintillatoren

Mit einem Szintillationszähler aus geeignetem Leuchtstoffmaterial ist zu erreichen, daß nahezu jedes γ-Quant zur Erzeugung eines meßbaren Lichtblitzes führt. Das Leuchtstoffmaterial muß die γ-Quanten absorbieren, die Sekundärelektronen müssen mit guter Ausbeute Lichtblitze erzeugen und diese aus dem möglichst durchsichtigen Kristall die Photokathode des PSEV erreichen und Photoelektronen auslösen, die im PSEV hinreichend vervielfacht werden. NaJ mit Thallium aktiviert ist ein zur Registrierung von γ-Strahlung geeigneter Kristall (siehe Aufgabe 8.3.), der leider den Nachteil hat, daß er leicht hygroskopisch ist. Er ist jedoch für das eigene Fluoreszenzlicht (Farbe 3700 Å $\cdots$ 4500 Å) durchsichtig, so daß große Kristalle zur sicheren Absorption der γ-Strahlung verwendet

werden können. Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Szintillationszählers für γ-Strahlung ist daher sehr viel größer als die eines Zählrohres.

Von Art, Form und Größe des Szintillators und von Art, Wandstärke, Größe und Gasfüllung eines Zählrohres hängt es u. a. ab, wie sich die Zählraten zueinander verhalten, wenn γ-Strahlung ein und desselben radioaktiven Präparates beide Detektoren erreicht.

In der vorliegenden Aufgabe soll dieses Impulsratenverhältnis für zwei entsprechende Zähleinrichtungen für ^{60}Co-γ-Strahlung bestimmt und hieraus unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse eine Abschätzung des Empfindlichkeitsverhältnisses zwischen Szintillationszähler und GEIGER-MÜLLER-Zählrohr vorgenommen werden.

8.4.3. Zubehör

1 Szintillationszähler mit NaJ-Tl-Kristall,
1 GEIGER-MÜLLER-Zählrohranordnung, komplett, mit γ-Strahlzählrohr,
1 ^{60}Co-Präparat,
1 Absorberfolie.

8.4.4. Arbeitsanleitung

Nachdem Arbeitspunkt eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres und eines Szintillationszählers bestimmt sind, wird ein γ-Strahlpräparat in definiertem Abstand zum Zählrohr gebracht und die Zählrate gemessen. Alsdann wird an die Stelle des Zählrohres der NaJ-Kristall des Szintillationszählers gebracht und ebenfalls die Zählrate bestimmt. Die wirksame Fläche des Zählrohres ist nach Möglichkeit so auszublenden, daß sie mit der Frontfläche des Szintillationskristalls vergleichbar wird. Nach Abzug der gemessenen Nullwerte werden die Zählraten auf gleiche geometrische Verhältnisse beider Anordnungen korrigiert und miteinander verglichen. Das Verhältnis der Empfindlichkeiten beider Zählanordnungen kann abgeschätzt werden und ist zu diskutieren.

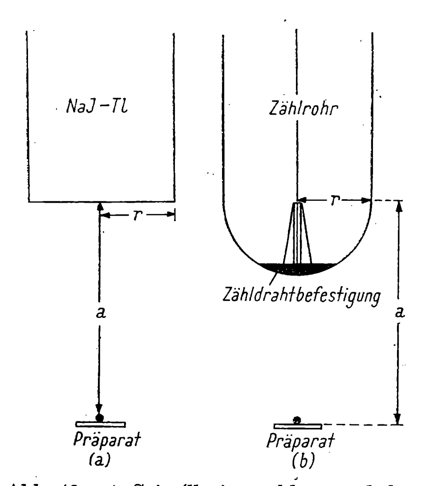


Abb. 48. a) Szintillationszähler- und b) Zählrohranordnung zur Durchführung der Vergleichsmessungen mit γ-Strahlung

8.4.5. Beispiel

Die Vergleichsmessungen wurden mit einem ^{60}Co-Präparat (0,1 μc) und zwei Anordnungen, wie sie in Abb. 48a und b skizziert sind, durchgeführt.

Mit dem Zählrohr VA-Z 112, Nr. 3024 wurden 39 Imp./min gezählt (Nulleffekt abgezogen), mit der Szintillationszähler-Anordnung (Szintillator ein

NaJ-Tl-Kristall) 2689 Imp./min. Um beide Werte miteinander vergleichen zu können, muß auf gleiche geometrische Verhältnisse korrigiert werden. Hierzu müssen die Zählraten mit entsprechenden Geometriefaktoren $\left(\frac{1}{G}\right)$ multipliziert werden.

Das Verhältnis der Empfindlichkeiten beider Zählanordnungen wird dann:

$$f_\gamma = \frac{z_{\text{Zählrohr}} \cdot G_{\text{Szintillator}}}{z_{\text{Szintillator}} \cdot G_{\text{Zählrohr}}} = \frac{39 \cdot 0{,}17}{2689 \cdot 0{,}16} = \underline{0{,}015}.$$

Die Zählrohranordnung VA-Z 112, Nr. 3024 hat also nur 1,5% der Empfindlichkeit der Szintillationsmeßanordnung mit NaJ-Tl.

8.5. Aufgabe

Vergleich von Betastrahlmessungen mit Glockenzählrohr und Szintillationszähler

8.5.1. Aufgabenstellung

Die β-Strahlempfindlichkeit eines Glockenzählrohres ist mit derjenigen eines Szintillationszählers durch Bestimmung der Zählraten mit einem β-Strahler zu vergleichen.

8.5.2. Grundlagen

Bringt man ein Zählrohr in die Nähe eines β-Strahlpräparates (z. B. ^{204}Tl, ^{32}P, ^{14}C), so spricht das Zählrohr nur dann auf die β-Teilchen an, wenn die Energie der Teilchen dazu ausreicht, um in das Innere des Zählrohres zu gelangen. Dies ist nicht immer der Fall. Selbst bei Verwendung von Glockenzählrohren mit verhältnismäßig dünnen Fenstern (1—3 mg/cm^2) können z. B. von einem β-Strahler mit einem energiearmen Spektrum nur die energiereichsten Teilchen in das Zählrohrinnere gelangen. Man muß dann das Präparat mit in das Zählrohr hineinnehmen (2π-, 4π-Zähler), oder man verwendet Szintillationszähler, bei welchen man das Präparat in direkten Kontakt mit dem Szintillator bringen kann.

Soll energiereichere Strahlung (z. B. ^{204}Tl, $E_{\max} = 0{,}76$ MeV) gemessen werden, so läßt sich diese gut mit einem Glockenzählrohr oder mit einem Szintillationszähler (z. B. dünner Anthracenkristall) erfassen.

Einige Vorteile eines Szintillationszählers gegenüber einem Zählrohr sind darin zu sehen, daß man den Kristall beliebig klein machen und dadurch bei kleinem Nulleffekt strahlende Flächen gut abtasten kann; weiterhin ist das Auflösungsvermögen eines solchen organischen Szintillators ($\sim 10^{-7}$ sec) sehr viel besser als das eines Zählrohres ($\sim 10^{-4}$ sec). Die Lebensdauer eines Szintillationszählers ist ebenfalls sehr viel größer als die eines Zählrohres. Ein Zählrohr zählt nur $\sim 10^{10}$ Impulse; dann muß das Zählgas erneuert werden.

In der vorliegenden Aufgabe soll das Impulsratenverhältnis mit einem Glockenzählrohr und einem Szintillationszähler für ein β-Präparat bestimmt

und hieraus, unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse, eine Abschätzung des Empfindlichkeitsverhältnisses beider Zählanordnungen für den betreffenden β-Strahler vorgenommen werden.

8.5.3. Zubehör

1 Szintillationszähler, komplett, mit Anthracen-Kristall,
1 Zählrohranordnung, komplett, mit einem Glockenzählrohr,
1 β-Strahlpräparat,
1 Blende.

8.5.4. Arbeitsanleitung

Nachdem Arbeitspunkt eines Glockenzählrohres und eines Szintillationszählers bestimmt sind, wird ein β-Strahlpräparat in definiertem Abstand zum Zählrohr gebracht und die Zählrate gemessen. Sodann wird an die Stelle des Zählrohres der Szintillationskristall gebracht und ebenfalls die Zählrate bestimmt. Die wirksame Fläche des Glockenzählrohres ist so auszublenden, daß sie von gleicher Größe wie die wirksame Fläche des Szintillationskristalles ist. Nach Abzug der gemessenen Nullwerte werden die mit beiden Anordnungen gemessenen Zählraten korrigiert (gleiche geometrische Verhältnisse, eventuell Totzeitkorrektur im Zählrohr usw.) und miteinander verglichen.

Das Verhältnis der Empfindlichkeiten beider Zählanordnungen soll abgeschätzt und diskutiert werden.

8.5.5. Beispiel

Die Vergleichsmessungen wurden mit einem ^{204}Tl-Präparat (0,1 μc) und zwei Anordnungen, wie sie in Abb. 49a und b skizziert sind, durchgeführt. Mit dem Glockenzählrohr wurden 4797 Imp./min (nach Abzug des Nulleffektes), mit der Szintillationszähleranordnung (Szintillator ein Anthracenkristall) 4696 Imp./min gezählt.

Da gleiche geometrische Verhältnisse bei beiden Anordnungen gegeben waren, konnte auf entsprechende Korrekturen verzichtet werden. Auch

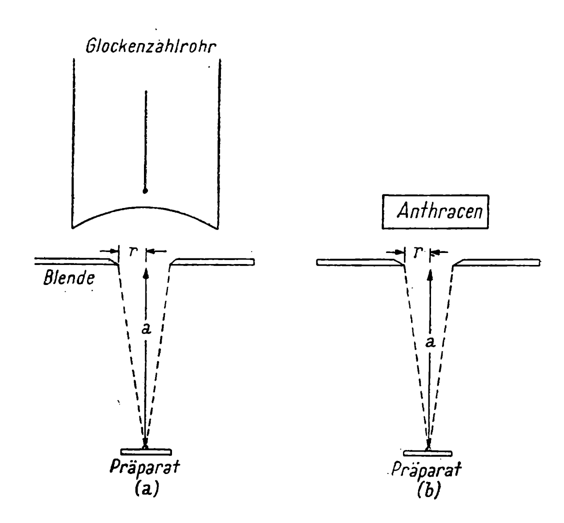


Abb. 49. a) Glockenzählrohr- und b) Szintillationszähleranordnung zur Durchführung der Vergleichsmessungen mit β-Strahlung

eine Totzeitkorrektur erübrigte sich. Das Empfindlichkeitsverhältnis für beide Anordnungen für ^{204}Tl-β-Strahlung wird somit

$$f_\beta = \frac{z_{\text{Zählrohr}}}{z_{\text{Szintill.}}} = \frac{4797}{4696} = \underline{1{,}02}.$$

Zählrohr und Szintillationszähler zeigen praktisch gleiche Empfindlichkeit beim Nachweis der ^{204}Tl-β-Strahlung.

Literatur

[1] FÜNFER, E., und H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Karlsruhe 1954, S. 96—125.
[2] BIRKS, I. B., Szintillation Counters, London 1954.
[3] HANLE, W., Der Szintillationszähler, Naturwiss. *38*, 176, 1951.
[4] CURRAN, S. C., Lumineszenz and the Szintillation Counters, London 1953.
[5] HARTMANN, W., und F. BERNHARD, Photovervielfacher und ihre Anwendung in der Kernphysik, Berlin 1957.
[6] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 305—319.
[7] BROSER, I., und H. KALLMANN, Z. Naturforsch. *2a*, 439, 1947.
[8] BROSER, I., und H. KALLMANN, Z. Naturforsch. *2a*, 642, 1947.
[9] BROSER, I., Über die Anregung von Leuchtstoffen durch α-Teilchen. Dissertation T. U. Berlin 1948.
[10] BROSER, I., L. HERFORTH, H. KALLMANN und U. MARTIUS, Z. Naturforsch. *3a*, 6, 1948.
[11] HERFORTH, L., Die Fluoreszenz organischer Substanzen bei Anregung mit Alphastrahlen, schnellen Elektronen und Gammastrahlen. Dissertation T. U. Berlin 1948.
[12] HERFORTH, L., und H. KALLMANN, Ann. Physik *4*, 231, 1949.

9. GRUPPE

ALPHASTRAHLMESSUNGEN MIT DEM SZINTILLATIONSZÄHLER

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]: α-Teilchen erzeugen in einem geeigneten Leuchtschirm Lichtblitze, die über einen Sekundärelektronenvervielfacher, in Stromimpulse umgesetzt, schließlich mit Untersetzer und Zählwerk gezählt werden können. Als Leuchtstoff eignet sich z. B. sehr gut mit Silber aktiviertes Zinksulfid (ZnS-Ag), welches als feines kristallines Pulver im Handel (Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein) erhältlich ist. Es wird in reinem Wasser auf einen Glasträger nach dem Flotationsverfahren aufgebracht und bleibt nach dem Trocknen auf dem Träger haften. Bei der Wahl der Schichtdicke ist zu berücksichtigen, daß bei sehr dünnen Schichten die α-Teilchen im Leuchtschirm nicht die volle Energie abgeben können (Impulse werden zu klein) und daß bei zu dicken Leuchtstoffschichten ein Teil des Lumineszenzlichtes vom Leuchtstoff selbst wieder absorbiert wird (Impulse werden kleiner als nach der absorbierten Energie der α-Teilchen zu erwarten ist). Mit der günstigsten Schichtdicke läßt sich leicht eine Reihe von α-Strahluntersuchungen durchführen, wie Intensitätsmessungen, Absorptionsmessungen, Reichweitebestimmungen der α-Teilchen. Ein besonderer Vorteil, α-Teilchen mit einem Szintillationszähler zu zählen, ist darin zu sehen, daß diese bei Verwendung günstiger Leuchtschirme nachgewiesen werden, ohne daß der Szintillationszähler auf gleichzeitig emittierte β- und γ-Strahlung anspricht. Die von der β- und γ-Strahlung in der dünnen ZnS-Ag-Schicht absorbierte Energie reicht nicht aus, um einen in seiner Größe mit einem α-Szintillationslichtblitz vergleichbaren Lichtblitz zu erzeugen. Aus demselben Grund werden auch in der α-Leuchtstoffschicht durch kosmische Strahlung keine registrierbaren Szintillationsblitze erzeugt. Der Nullwert ist, abgesehen von eventuell auftretenden thermischen Störimpulsen, nicht vorhanden, so daß geringste α-Aktivitäten sicher nachzuweisen sind.

9.1. Aufgabe

Ermittlung der zur Registrierung von Alphateilchen günstigsten Schichtdicke eines ZnS-Ag-Leuchtschirmes

9.1.1. Aufgabenstellung

Eine Serie von ZnS-Ag-Leuchtschirmen verschiedener Schichtdicke ist herzustellen und die günstigste Schichtdicke zur Zählung von α-Teilchen für einen Szintillationszähler zu ermitteln.

9.1.2. Grundlagen

Die von einem sehr dünnen Leuchtstoffschirm absorbierte Energie eines durchdringenden α-Teilchens wächst proportional mit der Schichtdicke an, bis die Energie des α-Teilchens absorbiert ist [10]. Für einen vollkommen durchsichtigen Leuchtstoff (z. B. Kristall) bedeutet dies, daß mit zunehmender Schichtdicke die Leuchtintensität zunimmt, bis von einer bestimmten Schichtdicke an, nämlich dann, wenn die α-Teilchen total absorbiert sind, die Lichtintensität konstant bleibt. Wird nun aber Fluoreszenzlicht im Leuchtstoff absorbiert, so werden bei größeren Schichtdicken die den Leuchtstoff verlassenden Lichtblitze immer kleiner, bis schließlich die Schichtdicke so groß ist, daß das gesamte erzeugte Fluoreszenzlicht im Leuchtstoff stecken bleibt. Die Durchsichtigkeit eines Leuchtstoffes ist ein die Empfindlichkeit des Szintillationszählers mitbestimmender Faktor. Die Größe der einzelnen Kriställchen des verwendeten ZnS-Ag-Pulvers sowie die Herstellung der Schichten sind mit verantwortlich für die Durchsichtigkeit.

Die günstigste Schichtdicke muß am besten experimentell ermittelt werden und ist außerdem für α-Teilchen verschiedener Energien (wegen der verschiedenen Eindringtiefe) unterschiedlich.

9.1.3. Zubehör

1 stabilisiertes Hochspannungsgerät,
1 Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV) in Fassung mit Spannungsteiler in lichtdichtem Gehäuse mit Halterung für Präparat und auswechselbarem Leuchtschirm (Abb. 50),
1 Impulsverstärker mit Oszillograph,
1 Untersetzergerät mit Zählstufe,
1 offenes α-Strahlpräparat,
1 Satz Leuchtschirme (ZnS-Ag) mit verschiedenen Flächendichten (etwa 1—12 mg/cm^2).

9.1.4. Arbeitsanleitung

Die Herstellung der Leuchtstoffschichten erfolgt nach dem Flotationsverfahren. In ein mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas wird eine abgewogene Menge (je nach der gewünschten Schichtdicke) Leuchtstoff gebracht und mit einem Glasstab durch kräftiges Rühren aufgewirbelt. Sofort nach Beendigung des Rührens, noch ehe der Leuchtstoff sich absetzen kann, werden auf den Boden des Becherglases ein oder mehrere Glasplatten (am besten auf einer Halterung festgeklemmt) gebracht, auf die sich der Leuchtstoff absetzen soll. Nach dem Absetzen wird das destillierte Wasser abgehebert und die Halterung mit den Glasplatten und mit dem Leuchtstoff vorsichtig und gleichmäßig in einen Trockenschrank gebracht (Temperaturen um 50 °C). Nachdem die getrockneten Glasplatten auf der Unterseite von verunreinigenden Leuchtstoffteilchen befreit sind, kann die Messung beginnen. Jede Glas-

platte muß ausgemessen und vor und nach ihrer Beschickung mit Leuchtstoff gewogen werden, um die Schichtdicke in mg/cm^2 zu erhalten.

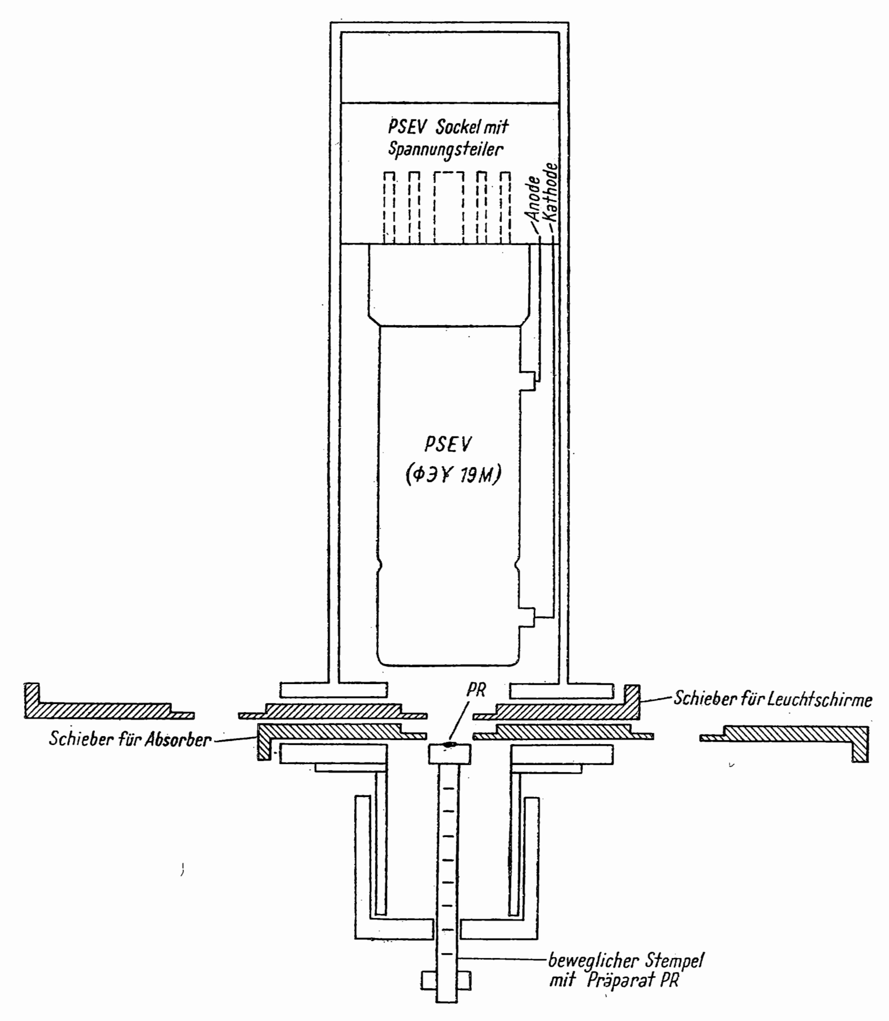


Abb. 50. Anordnung zur Durchführung der α-Strahlmessungen mit dem Szintillationszähler

Die ZnS-Ag-Leuchtstoffschichten verschiedener Dicke (1—12 mg/cm^2) werden auf einen Schieber zwischen die Photokathode des PSEV und das α-Strahlpräparat geschoben. Mit der nach Abb. 42 geschalteten PSEV-

Anordnung wird die Zahl der Impulse je Minute gemessen, die das gleiche Präparat mit den verschieden dicken Leuchtstoffschirmen ergibt.

Die Zählrate ist als Funktion der Flächendichte (mg/cm^2) des Leuchtstoffes graphisch darzustellen und das Ergebnis zu diskutieren.

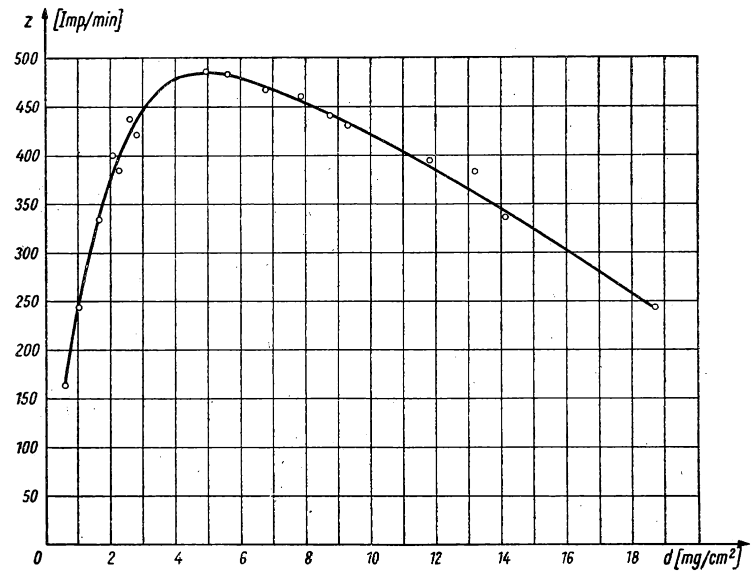


Abb. 51. Abhängigkeit der Empfindlichkeit des α-Szintillationszählers von der Schichtdicke der ZnS-Ag-Leuchtstoffschicht

9.1.5. Beispiel

Ein sowjetischer PSEV vom Typ ФЭУ19М (Arbeitsspannung 1000 Volt) war in den Szintillationszähler eingebaut.

Als α-strahlendes Präparat diente auf ein Eisenblech sedimentiertes Uranoxyd. Mit ZnS-Ag-Leuchtstoffschichten zwischen 0,61 und 18,7 mg/cm^2 wurden Zählratenbestimmungen durchgeführt (Meßdauer je 5 Minuten). Abb. 51 zeigt das Ergebnis der Messungen.

Am besten eignen sich von den hier hergestellten ZnS-Ag-Schichten solche zwischen 3 und 8 mg/cm^2.

9.2. Aufgabe

Reichweite von Alphastrahlen in Luft

9.2.1. Aufgabenstellung

Die Reichweite von α-Teilchen in Luft ist durch Abstandsvariation zwischen dem α-Strahlpräparat und dem Leuchtschirm eines Szintillationszählers zu bestimmen.

9.2.2. Grundlagen

Von WILSONkammer-Aufnahmen ist bekannt, daß alle α-Teilchen, die von einer α-strahlenden Kernart emittiert werden, praktisch die gleiche Reichweite besitzen; sie verlassen den Kern mit derselben Energie. Die Reichweite der α-Teilchen in Luft beträgt einige Zentimeter. Auf dieser Strecke verliert das α-Teilchen seine Energie durch Ionisationsprozesse (etwa 10^5 Ionenpaare werden gebildet), bis es als gewöhnliches Heliumatom mit thermischer Energie

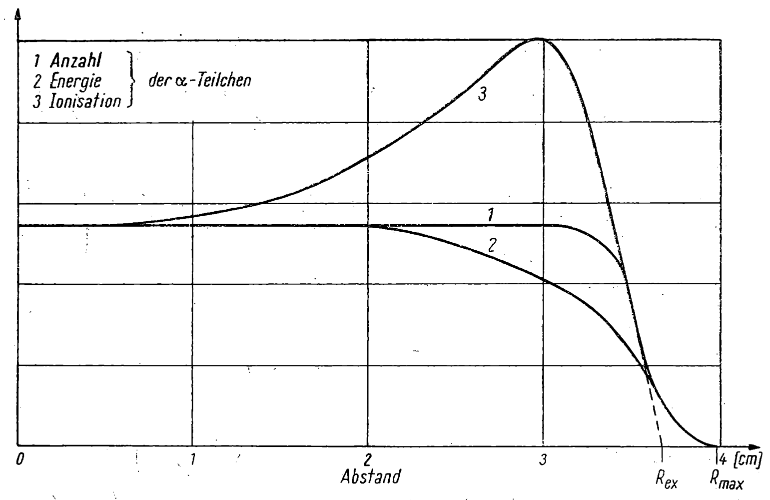


Abb. 52. Anzahl (1), Geschwindigkeit (2) und Ionisation von Po-210-α-Teilchen als Funktion des Abstandes vom Präparat

sich weiterbewegt. Die Reichweite der α-Teilchen kann aus WILSONkammer-Aufnahmen bestimmt werden oder durch Messung der Ionisation als Funktion des Abstandes vom Präparat. Die Ionisation ist am Ende der α-Teilchen wegen des wachsenden Energieverlustes mit Abnahme der Geschwindigkeit (Energie) der Teilchen besonders stark. Registriert man die Anzahl der α-Teilchen als Funktion des Abstandes zwischen Präparat und Szintillationszähler [11], so bleibt die Teilchenzahl fast über die ganze Strecke konstant, vorausgesetzt, daß nur eine α-Umwandlungsart stattfindet (z. B. Po-α-Teilchen). Am Ende der Reichweite der Teilchen erfolgt eine spontane Abnahme der Zählrate. Durch verschiedene Streuung der Teilchen entlang ihrer Bahn durch Zusammenstöße mit Luftmolekülen erreichen nicht alle Teilchen die gleiche Strecke bis zur völligen Energieabsorption. Abb. 52 zeigt die Anzahl der α-Teilchen, ihre Geschwindigkeit und die gemessene Ionisation als Funktion des Abstandes für das radioaktive Isotop ^{210}Po. R_{exp} wird mit experimentell ermittelter Reichweite bezeichnet (Schnittpunkt der extrapolierten Kurve mit der Abszissenachse). R_{max} ist die maximale Reichweite. Die Reichweite ist ein Maß für die Energie der Teilchen. Der Zusammenhang zwischen beiden ist nicht linear.

9.2.3. Zubehör

1 stabilisiertes Hochspannungsgerät,
1 PSEV in Fassung mit Spannungsteiler in lichtdichtem Gehäuse mit ZnS-Ag-Leuchtschirm (günstigste Schichtdicke — siehe Versuch 9.1.) mit verschiebbarer Halterung für Präparat (Abstand zwischen Präparat und Leuchtschirm veränderlich),
1 Impulsverstärker mit Oszillograph,
1 Untersetzer mit Zählstufe,
1 offenes α-Strahlpräparat.

9.2.4. Arbeitsanleitung

Um die Reichweite von α-Teilchen in Luft zu ermitteln, wird das α-Teilchen emittierende Präparat in verschiedene Abstände vom Leuchtschirm gebracht und jedesmal die Zählrate bestimmt. Der Abstand des Präparates vom Leuchtschirm wird durch Verstellen des Stempels, der das Präparat trägt, verändert. Eine am besten am Stiel des Stempels angebrachte Skala gibt an der Stelle, an der sie im Gehäuse verschwindet, den Abstand des Präparates vom Leuchtschirm in cm an. Die Zählrate ist in Abhängigkeit vom Präparatabstand a graphisch darzustellen. Da die Anzahl der je Minute gezählten Teilchen nicht nur von der Reichweite der α-Teilchen, sondern auch noch von der Geometrie der Anordnung abhängt, müssen die gemessenen Werte mit einem Geometriefaktor $\frac{1}{G}$, der sich mit dem Abstand des Präparates vom Leuchtschirm ändert, multipliziert werden.

G ist bei einem flächenhaften Präparat nach der Formel von Blachmann für die gegebene Anordnung für verschiedene Abstände zu berechnen und $\frac{1}{G} = f(a)$ graphisch darzustellen.

Die Formel von Blachmann [12] lautet:

$$G = 0{,}5\left[1 - \frac{1}{(1+\beta)^{1/2}} - \frac{3}{8}\,\frac{\beta\cdot\gamma}{(1+\beta)^{5/2}} - \gamma^2\left(-\frac{5}{16}\cdot\frac{\beta}{(1+\beta)^{7/2}} + \frac{35}{64}\,\frac{\beta^2}{(1+\beta)^{9/2}}\right)\right.$$
$$\left. - \gamma^3\left(\frac{35}{128}\cdot\frac{\beta}{(1+\beta)^{9/2}} - \frac{315}{256}\,\frac{\beta^2}{(1+\beta)^{11/2}} + \frac{1155}{1024}\cdot\frac{\beta^3}{(1+\beta)^{13/2}}\right)\right],$$

$\beta = \frac{b^2}{a^2}$; $\gamma = \frac{c^2}{a^2}$;

a = Abstand des Präparates vom Leuchtschirm,
b = Durchmesser des Leuchtschirmes,
c = Durchmesser des Präparates.

Auch die korrigierten Zählraten sind in Abhängigkeit vom Präparatabstand graphisch aufzutragen. Differenziert man diese Kurve, so erhält man eine Reichweiteverteilung der α-Teilchen.

Bei Verwendung eines Präparates, das nur ein α-Teilchen emittierendes Element enthält, sind nach dem in 9.2.2. angegebenen Verfahren R_{exp} und R_{max} zu bestimmen.

Bei Verwendung eines Präparates, das mehrere α-Teilchen emittierende Elemente enthält, erhält man durch Differentiation der Kurve eine Reichweiteverteilung und kann die maximale Reichweite ermitteln.

9.2.5. Beispiel

Zur Verfügung stand ein α-Szintillationszähler mit einem sowjetischen PSEV (ФЭУ 19M) (Arbeitsspannung 1000 Volt) und einem ZnS-Ag-Leucht-

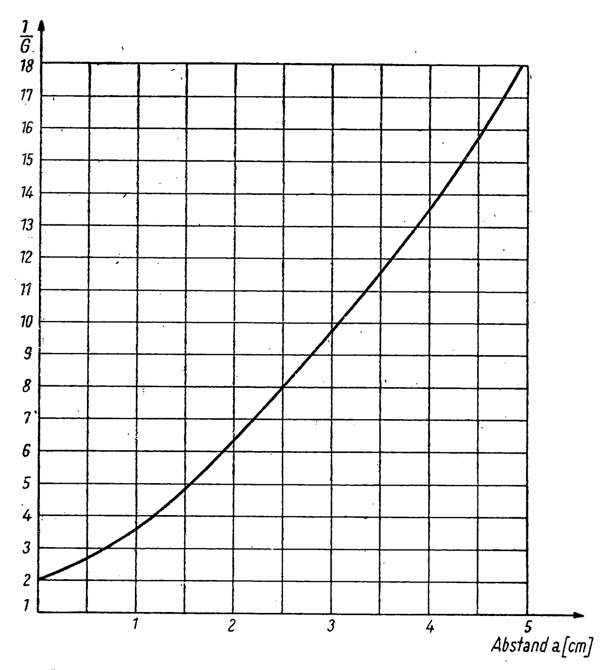


Abb. 53. $\frac{1}{G}$ als Funktion des Abstandes für die verwendete Anordnung

G = Geometriefaktor

schirm der Flächendichte 5,3 mg/cm². Zählungen wurden in den Abständen a von 0,8 bis 3,8 cm zwischen Präparat und Leuchtschirm gemacht. Leider stand uns kein homogener α-Strahler, sondern nur ein Uranoxydpräparat zur Verfügung. Die erhaltenen Zählraten mußten mit den dazugehörigen Geometriefaktoren $\frac{1}{G}$ multipliziert werden, um zu vergleichbaren Zählraten zu gelangen. Diese Geometriefaktoren wurden der Abb. 53 entnommen. (Die Kurve in Abb. 53 gilt für die von uns verwendete Anordnung und ist nach der Formel von Blachmann berechnet mit $b = 2{,}8$ cm und $c = 2{,}8$ cm.)

Aus der graphischen Darstellung Abb. 54, $z_{\text{korr.}} = f(a)$, ergibt sich die Reichweite zu

$$R_\alpha \leq 2{,}8 \text{ cm}$$

(Literaturwert 2,69 cm).

Der Verlauf der Kurve zeigt nicht die in Abb. 52 angegebene Form. Dies liegt einmal daran, daß Uran und seine Folgeprodukte α-Teilchen verschiedener Reichweite emittieren und daß außerdem das Präparat selbst sehr inhomogen ist, so daß sicher Selbstabsorption auftritt. Der hier ermittelte Wert kann daher nur als Richtwert für die maximale Reichweite emittierter α-Teilchen aufgefaßt werden. Geeigneter wäre für diesen Versuch ein Poloniumpräparat (z. B. elektrolytisch auf eine Unterlage aufgebracht).

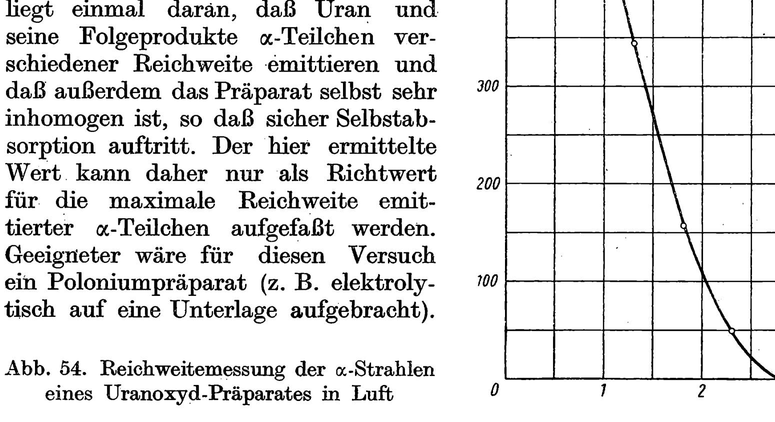


Abb. 54. Reichweitemessung der α-Strahlen eines Uranoxyd-Präparates in Luft

9.3. Aufgabe

Messung der Absorption von Alphateilchen in festen Substanzen

9.3.1. Aufgabenstellung

Die Absorption der α-Teilchen eines α-Strahlers in fester Substanz (z. B. Zaponlackfolien) ist mit einem ZnS-Ag-Szintillationszähler zu bestimmen.

9.3.2. Grundlagen

Während die Reichweite von α-Teilchen in Luft [13] einige Zentimeter beträgt (siehe Aufgabe 9.2.), werden selbst die energiereichsten α-Teilchen schon von einem festen Blatt Papier absorbiert. Der Energieverlust je mg/cm² der Absorberschicht wird Bremsvermögen B genannt. Das Bremsvermögen nimmt mit steigender Ordnungszahl Z zu und hängt, genaugenommen, etwas von der Energie der α-Strahlung ab. Abb. 55 zeigt das Bremsvermögen relativ zu Luft in Abhängigkeit von der Ordnungszahl nach LEVINGSTON und BETHE [14] unter Vernachlässigung der geringen Energieabhängigkeit des Kurvenverlaufs.

Zwischen Reichweite R und Energie der α-Teilchen gilt die Beziehung

$$R = C E_\alpha^n \cdot \frac{1}{\varrho} \cdot \overline{M/B};$$

ϱ ist die Dichte der absorbierenden Substanz, M das Atomgewicht und B das Bremsvermögen der Substanz. Der Mittelwert $\overline{M/B}$ für mehratomige

Moleküle ergibt sich aus der Summe der M/B-Werte für jedes Atom, dividiert durch die Anzahl der Atome im Molekül. C ist eine Konstante und n ein Exponent, der zwischen 0,75 und 2 variiert.

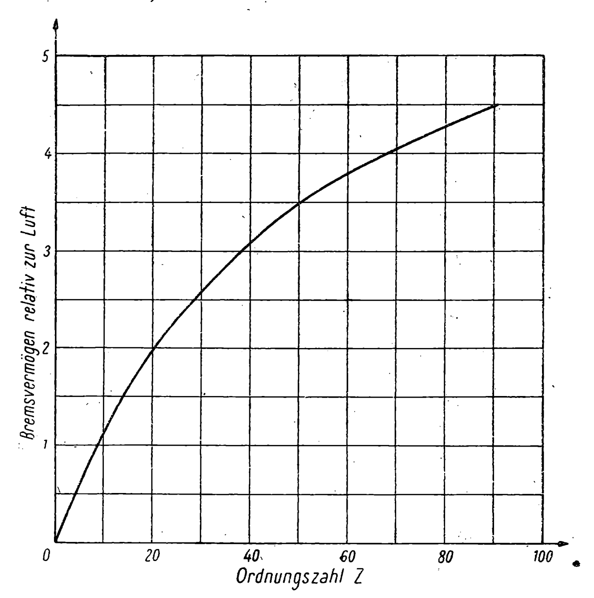


Abb. 55. Bremsvermögen der Elemente relativ zu Luft für α-Teilchen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z [nach LEVINGSTON und BETHE]

Die Ermittlung von R in einem festen Material x vereinfacht sich, wenn die Reichweite der α-Teilchen in Luft R_{Luft} bekannt ist, da

$$\frac{R_{\text{Luft}}}{R_x} = \frac{(\overline{M/B})_{\text{Luft}}}{(\overline{M/B})_x} \cdot \frac{\varrho_x}{\varrho_{\text{Luft}}}.$$

Bei Verwendung sehr dünner Absorberfolien läßt sich die Reichweite der α-Teilchen im Absorptionsmaterial auch auf experimentellem Wege bestimmen.

9.3.3. Zubehör

1 stabilisiertes Hochspannungsgerät,
1 PSEV in Fassung mit Spannungsteiler in lichtdichtem Gehäuse mit ZnS-Ag-Leuchtschirm (günstigste Schichtdicke — siehe Versuch 9.1.) mit Präparathalterung und Schieber zum Auswechseln der Absorberfolien,
1 Impulsverstärker — mit Oszillograph (zur Beobachtung),
1 Untersetzer mit Zählstufe,
1 offenes α-Strahlpräparat.

9.3.4. Arbeitsanleitung

Zur Messung der Absorption von α-Teilchen in festen Materialien eignen sich gut Folien aus Zaponlack, die nach dem allgemein bekannten Verfahren [15] in verschiedenen Schichtdicken leicht herzustellen sind. Die Zaponlackfolien werden nacheinander in die Vertiefung des unteren Schiebers gelegt und zwischen Präparat und günstigsten Leuchtschirm geschoben. Die Zählraten werden bestimmt. Die Abhängigkeit der Zählrate von der Flächendichte der Zaponlackfolie wird graphisch aufgetragen. Man erhält auf diese Weise die Absorptionskurve von Zaponlack für die α-Teilchen des verwendeten Isotops. Man diskutiere das Ergebnis.

Man berechne die Reichweite in einer anderen festen Substanz unter Verwendung der Formel in 9.3.2. und der in Aufgabe 9.2. ermittelten Reichweite in Luft.

9.3.5. Beispiel

Zur Verfügung stand dasselbe Uranoxydpräparat wie in Aufgabe 9.2.

Zaponlackfolien zwischen 0,123 und 2,058 mg/cm² wurden als Absorberfolien verwendet. Die Zählraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Zaponlackfolien sind in Abb. 56 graphisch dargestellt. Man entnimmt der Abbildung, daß in 2 mg/cm² Zaponlack die α-Teilchen steckenbleiben.

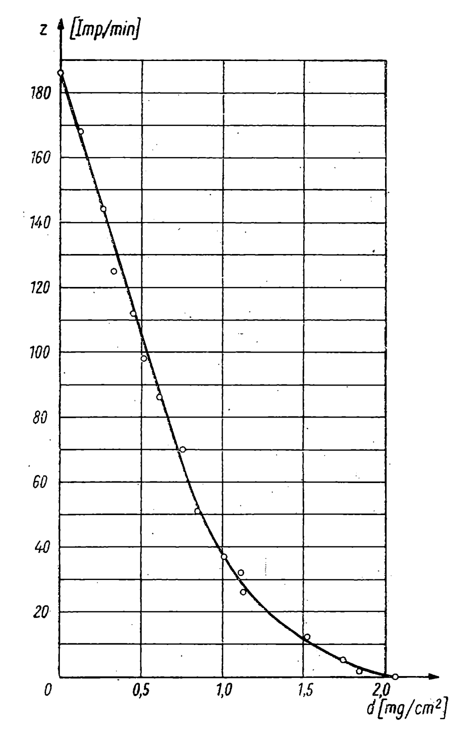


Abb. 56. Absorption der α-Teilchen eines Uranoxyd-Präparates in Zaponlack

Berechnung der Reichweite in Aluminium:

$$R_{\mathrm{Al}} = R_{\mathrm{Luft}} \cdot \frac{(M/B)_{\mathrm{Al}}}{(M/B)_{\mathrm{Luft}}} \cdot \frac{\varrho_{\mathrm{Luft}}}{\varrho_{\mathrm{Al}}}$$

$$R_{\mathrm{Al}} = 2{,}69 \cdot \frac{19{,}3}{14{,}7} \, \frac{1{,}29 \cdot 10^{-3}}{2{,}70} \ (\mathrm{cm})$$

$$\underline{R_{\mathrm{Al}} = 1{,}69 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm} = 16{,}9\,\mu.}$$

Literatur

[1] FÜNFER, E., und H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Karlsruhe 1954.
[2] RIEZLER, W., Einführung in die Kernphysik, 5. Aufl., München 1953.
[3] BIRKS, I. B., Szintillation Counters, London 1954.
[4] HANLE, W., Der Szintillationszähler, Naturwiss. *38*, 176, 1951.
[5] CURRAN, S. C., Lumineszenz and the Szintillation Counters, London 1953.
[6] HARTMANN, W., und F. BERNHARD, Photovervielfacher und ihre Anwendung in der Kernphysik, Berlin 1957.
[7] BROSER, I., und H. KALLMANN, Z. Naturforsch. *2a*, 439, 1947.
[8] BROSER, I., und H. KALLMANN, Z. Naturforsch. *2a*, 642, 1947.
[9] BROSER, I., Über die Anregung von Leuchtstoffen durch α-Teilchen. Dissertation T. U. Berlin 1948.
[10] BROSER, I., und H. KALLMANN, Ann. Physik *3*, 317, 1948.
[11] BROSER, I., und H. KALLMANN, Ann. Physik *4*, 61, 1948.
[12] BURTT, B. P., Nucleonics *5*, 28, 1949.
[13] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Berlin 1952, S. 26–30.
[14] LIVINGSTON, M. S., and J. A. BETHE, Rev. Mod. Phys. *9*, 245, 1937.
[15] ANGERER, E.v., H. EBERT, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Braunschweig 1954, S. 110.

III. KAPITEL: IONISATIONSKAMMERMESSUNGEN

10. GRUPPE

BETASTRAHLMESSUNGEN MIT DER ALUMINIUM-IONISATIONSKAMMER

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8]: *Bau und Arbeitsweise der Al-Kammer.* Stärkere radioaktive Präparate können gut mit einer Ionisationskammer ausgemessen werden. Eine Ionisationskammer ist im Prinzip ein Kondensator. Zwischen der positiven und negativen Elektrode befindet sich ein durch Strahlung ionisierbares Gas. Legt man Spannung an die Elektroden, so werden die erzeugten Ionen und Elektronen an die Elektroden gezogen. Der Ionisationsstrom ist ein Maß für die Intensität der eingestrahlten radioaktiven Strahlung.

Je nach Konstruktion, Verwendungszweck und Arbeitsweise der Kammer unterscheidet man verschiedene Typen. Nach Konstruktion: Plattenkammer, Zylinderkammer; nach Verwendungszweck: α-, β-, γ-Kammer; nach Arbeitsweise: Impulskammer, Integrationskammer.

Abb. 57 zeigt ein Beispiel einer Al-Zylinderkammer, wie sie sich für β-Strahlmessungen gut eignet. Mit dieser Ionisationskammer (I.K.) wird der durch viele radioaktive Teilchen entstehende Ionisationsstrom *integrierend* gemessen. Die I.K. arbeitet im Bereich der Sättigung, d. h., *alle* in der I.K. erzeugten Ladungsträger gelangen an die Elektroden; Rekombination findet nicht statt.

Die zwischen die Elektroden K und A der I.K. gelegte Spannung muß so gewählt werden, daß einerseits Sättigung erreicht wird, andererseits noch keine Sekundärelektronen durch Stoßionisation gebildet werden können. Die an die Kammer gelegte Spannung bleibt somit auf einen bestimmten Bereich beschränkt, der für diese im Beispiel verwendete I.K. um 700 Volt herum liegt. Der entstehende Ionisationsstrom kann nach zwei Methoden gemessen werden, nach der Auflade- oder nach der Entlademethode. Wir verwenden hier die Entlademethode.

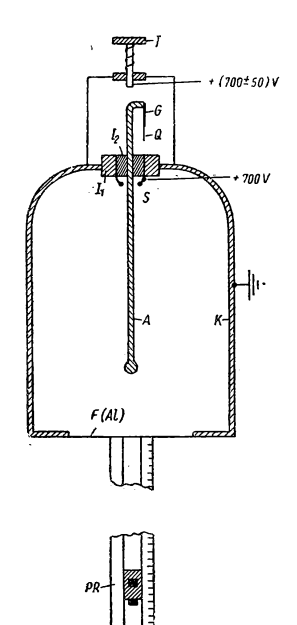


Abb. 57. Prinzip einer Aluminium-Ionisationskammer für β-Strahlmessungen

Die Innenelektrode (A) wird mit Hilfe des Tasters (T) auf ein bekanntes Potential aufgeladen. Dann bestrahlt man die Kammer mit dem auszumessenden β-Strahlpräparat (PR). Der Ionisationsstrom entlädt die nun isolierte Elektrode A. Die Geschwindigkeit der Entladung, die ein Maß für die Intensität der Einstrahlung ist, wird mit Hilfe des Elektrometers (auf der Kammer) gemessen. Das Goldblatt G am oberen Ende von A schlägt bei der Aufladung bis zu einem gewissen Betrag nach einer Seite aus und bewegt sich während der Entladung nach der entgegengesetzten Richtung. Durch ein Ablesefernrohr beobachtet man die Entladegeschwindigkeit, die für die I.K. dieselbe Bedeutung hat, wie die gemessene Zählrate für ein GEIGER-MÜLLER-Zählrohr. Der Quarzfaden Q dient zur genaueren Ablesung, da das Goldblatt im Fernrohr zu dick erscheint.

Der Nachteil der Entlademethode ist die Beanspruchung des Isolators durch hohe elektrische Felder. Dieser wird durch einen kleinen Kunstgriff nach WEISS [2] beseitigt, indem man einen Schutzring S um die zentrale, hoch aufzuladende Elektrode anbringt. Der Schutzring S unterteilt den Isolator in I_1 und I_2 und wird selbst an eine während der gesamten Versuchsdauer sehr konstante Spannung (etwa 700 Volt) gelegt. A erhält eine um etwa 50 Volt positivere Spannung als S. Man mißt den Ionisationsstrom so lange, bis die Spannung A auf etwa 50 Volt unter die Spannung S abgesunken ist. Der Verluststrom hat sich dann über die gesamte Meßzeit kompensiert. Voraussetzung ist, daß sowohl 700 + etwa 50 Volt als auch 700 — etwa 50 Volt im oben beschriebenen Spannungsbereich liegen. Gleichzeitig ist der kritische Isolator I_2 stark entlastet, da er jetzt höchstens ein Potential von 50 Volt gegen die Elektrode A hat. (Allgemein gibt man der Hilfselektrode S die Spannung $V_S = V - \frac{\Delta V}{2}$, wenn V die Aufladespannung von A und ΔV das Meßintervall bedeutet.)

10.1. Aufgabe

Vorversuch zur Kontrolle der Meßanordnung; Spannungseichung des Elektrometers

10.1.1. Aufgabenstellung

Zur Prüfung der Meßanordnung empfiehlt es sich, vor Beginn der Aufgaben 10.2. bis 10.5. eine Spannungseichung des Elektrometers durchzuführen.

10.1.2. Grundlagen

Wie in der Einführung beschrieben, wird die Entladegeschwindigkeit, die ein Maß für die Intensität der Einstrahlung ist, mit dem auf die Kammer aufgesetzten Elektrometer (z. B. ein Goldblattelektrometer) gemessen. Bedingung ist, daß die Spannungseichkurve des Elektrometers Skt. $= f$ (Volt) ein vollkommen lineares Verhalten zeigt. Dann kann die Entladegeschwindigkeit auch direkt in Skt. je min angegeben werden. Die Spannungseichkurve des Elektrometers muß vor Durchführung der Ionisationskammermessungen ermittelt werden.

10.1.3. Zubehör

1 Aluminium-Ionisationskammer mit Elektrometer,
1 Beobachtungsfernrohr,
1 Spannungsteiler,
1 Hochspannungsgerät.

10.1.4. Arbeitsanleitung

Der Faden des Elektrometers wird durch ein Fernrohr mit eingebauter Ableseskala beobachtet. Man gibt nun der Anode eine Spannung von 0 Volt gegen die Schutzringspannung von + 700 Volt und stellt den Faden genau auf Fadenkreuzmitte. Dann legt man nacheinander Spannungen zwischen ± 10 Volt und ··· ± 50 Volt an die Anode und liest jedesmal den Ausschlag des Fadens in Skt. ab. Die Meßreihe ist mindestens 3mal zu wiederholen und mit den Mittelwerten die Spannungseichkurve [Skt. = f (Volt)] zu zeichnen. Abb. 58 zeigt die verwendete Spannungsteilerschaltung.

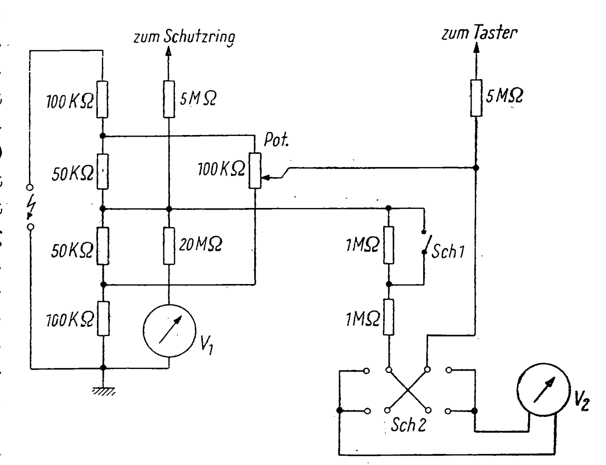


Abb. 58. Verwendete Spannungsteilerschaltung

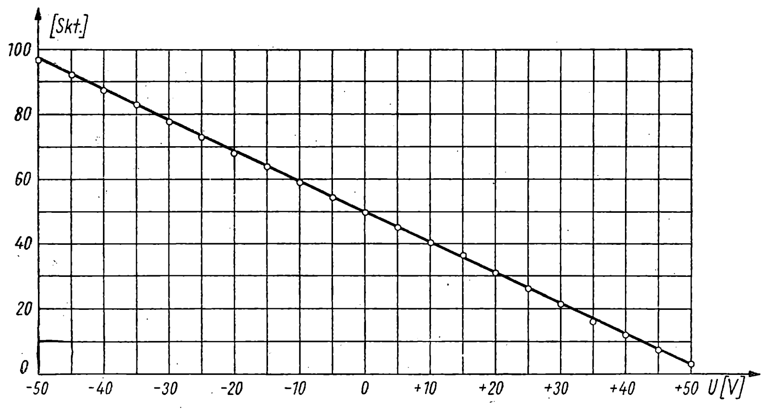


Abb. 59. Spannungseichkurve des Elektrometers

10.1.5. Beispiel

Das Ergebnis der Spannungseichung ist in Abb. 59 graphisch dargestellt. Die Mitte der Ableseskala, also die Fadenkreuzmitte, lag hier bei 50 Skt.

Man entnimmt der Abb. 59 eine Spannungsempfindlichkeit des Elektrometers von 1,05 Volt/Skt. über die ganze Ableseskala hinweg.

10.2. Aufgabe

Abstandsvariation zwischen Al-Ionisationskammer und Betastrahlpräparat (Der Geometriefaktor)

10.2.1. Aufgabenstellung

Durch Abstandsvariation zwischen Al-Ionisationskammer und punktförmigem β-Strahlpräparat ist der Geometriefaktor G für verschiedene Abstände a zu ermitteln und die Funktion zwischen Strahlungsintensität und Geometriefaktor zu prüfen. Die Korrekturkurve $\frac{1}{G} = f(a)$ ist zu zeichnen.

10.2.2. Grundlagen [9]

Der Geometriefaktor und seine Bedeutung für die Ausmessung von Präparaten sind uns von den Aufgaben 4.1. und 9.2. bekannt. Auch für die in der Einführung beschriebene Anordnung gilt

$$G = 1/2\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}}\right),$$

wenn sich das punktförmige β-Strahlpräparat in einem Abstand a vom Fenster der Ionisationskammer befindet und r der Radius des Fensters der I.K. bedeutet. Sollen zwei gleichartige Präparate eines Radioisotopes mit großem Aktivitätsunterschied miteinander verglichen werden und müssen die Messungen in verschiedenen Abständen a vorgenommen werden, so muß man beide Werte mit den entsprechenden Geometriefaktoren korrigieren (siehe auch Aufgabe 5.2. mit dem Glockenzählrohr).

10.2.3. Zubehör

1 Aluminium-Ionisationskammer mit Elektrometer und Beobachtungsfernrohr und in verschiedene Abstände zu bringende Präparathalterung,
1 Spannungsteiler,
1 Hochspannungsgerät,
1 β-Strahlpräparat,
1 Stoppuhr.

10.2.4. Arbeitsanleitung

Das auf einer Halterung befindliche β-strahlende Präparat (z. B. ^{204}Tl, ^{32}P) wird in verschiedene Abstände a vom Fenster der Ionisationskammer gebracht und die Entladegeschwindigkeit (in Volt/min oder auch direkt in Skt./min) in Abhängigkeit vom Geometriefaktor G bestimmt (graphische Darstellung). Man wähle die Abstände so, daß die Meßpunkte sich gleichmäßig auf der Kurve verteilen.

Die Messung der Entladegeschwindigkeit, die ein Maß für die Strahlungsintensität ist, erfolgt am besten so, daß nach Aufladung der I.K. und somit nach Ausschlag des Elektrometerfadens nach einer Seite der Durchgang des Fadens beim Wandern nach der entgegengesetzten Seite (Entladung!) durch zwei zum Nullpunkt symmetrische Stellen (z. B. $0 + x_1 \cdots 0 - x_1$) abgestoppt wird.

Diese Symmetrie der Messung ist auch bei allen weiteren Aufgaben zu beachten. (Warum wird so gemessen?)

Weiterhin muß, wie bei allen Zählrohrmessungen, auch hier bei I.K.-Messungen ein „Nullwert" berücksichtigt werden, der genau nach dem gleichen Verfahren, wie oben beschrieben, gemessen wird. (Dabei ist es zweckmäßig, beim Abstoppen der Zeit, die der Faden zum Passieren zwischen zwei zur Nullage symmetrischen Werten braucht, noch Zwischenwerte zu notieren!)

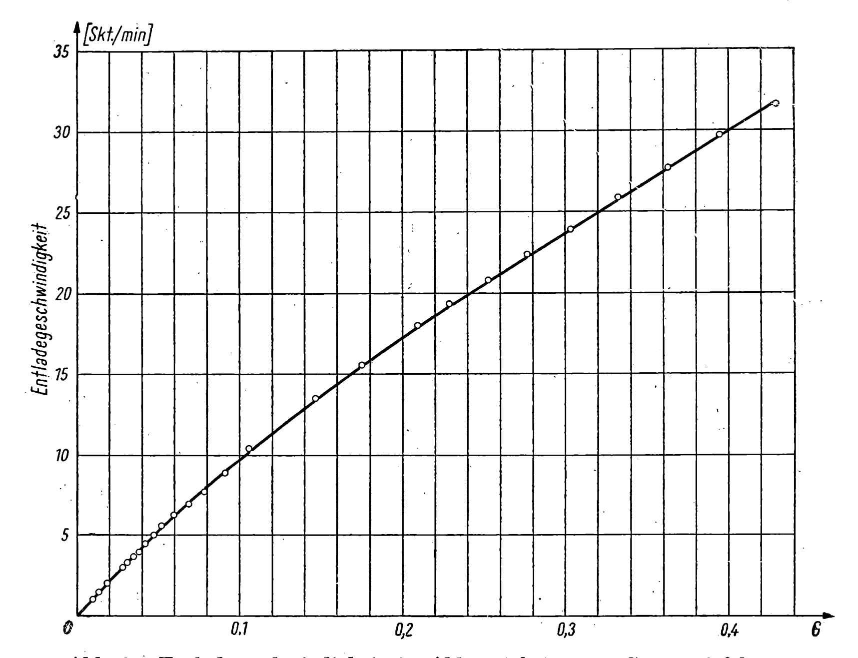


Abb. 60. Entladegeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Geometriefaktor

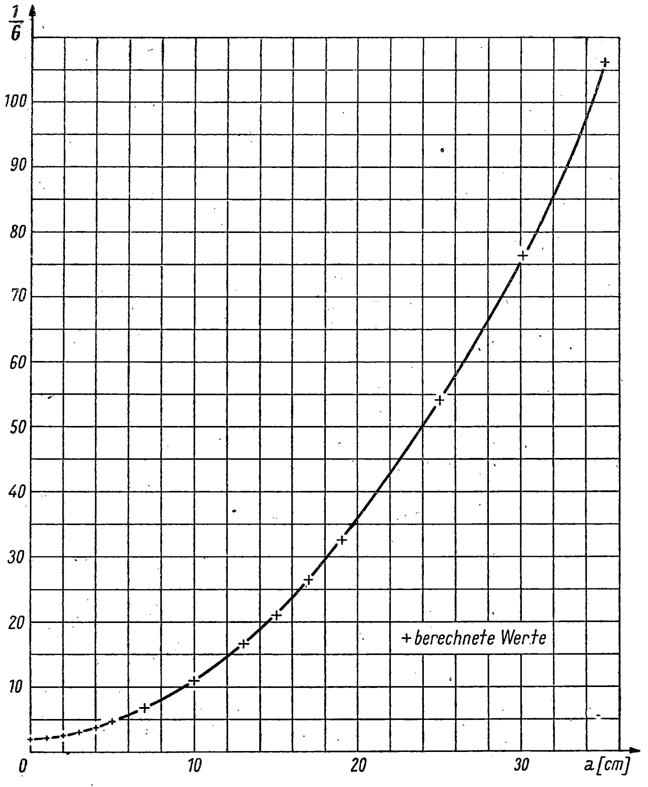


Abb. 61. Berechnete Korrekturkurve $\frac{1}{G} = f(a)$

G = Geometriefaktor, a = Abstand Präparat-Kammerfenster

Der Nullwert braucht nur dann berücksichtigt zu werden, wenn er mehr als 0,1% des gemessenen Effektes beträgt.

10.2.5. Beispiel

Ein punktförmiges ^{32}P-Präparat wurde in 26 verschiedene Abstände vom Einstrahlfenster ($r = 7$ cm) der Aluminium-Ionisationskammer gebracht und nach dem in 10.2.4. beschriebenen Verfahren die Entladegeschwindigkeit als Funktion des Abstandes a zwischen Präparat und Ionisationskammer gemessen.

In Abb. 60 ist die Entladegeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Geometriefaktor G aufgetragen. (Es empfiehlt sich hier, nicht die in Aufgabe 4.1 gewählte Darstellung Intensität $= f\left(\frac{1}{a^2}\right)$ zu wählen, da die Darstellung $I = f(G)$ eine bessere Annäherung an eine Gerade gewährt.)

Abb. 61 zeigt die Korrekturkurve $\frac{1}{G} = f(a)$, die zur Anwendung gelangt,

wenn z. B. Aktivitäten von zwei Präparaten verglichen werden sollen und zur Ermittlung der Entladegeschwindigkeiten diese Präparate in verschiedene Abstände a von der I.K. gebracht werden müssen.

Anmerkung: Bei Durchführung von Messungen ist zu beachten, daß die Meßwerte zu korrigieren sind, wenn die Versuchsdauer einen mit der Halbwertzeit vergleichbaren Wert annimmt (Halbwertzeit von $^{32}P \sim 14$ Tage).

10.3. Aufgabe

Rückstreumessungen von Betastrahlen mit der Al-Ionisationskammer

10.3.1. Aufgabenstellung

Die Rückstreukurve $f_R = f(d)$ ist für einen β-Strahler für Aluminium zu ermitteln; die Sättigungsrückstreudicke d_R^S sowie der Sättigungsrückstreufaktor f_R^S sind der Kurve zu entnehmen. Die Abhängigkeit von f_R^S von der Ordnungszahl des Rückstreumaterials ist zu prüfen.

10.3.2. Grundlage [9]

Der Rückstreufaktor und seine Bedeutung für die Ausmessung von Präparaten sind uns von den Aufgaben am Glockenzählrohr bekannt. Es sei daher an dieser Stelle auf die Ausführungen in 4.2.2. hingewiesen. Bei Messungen mit der Al-Kammer ergibt das Verhältnis aus den Entladegeschwindigkeiten mit und ohne Rückstreuschicht nach Abzug des „Nullwertes" den Rückstreufaktor f_R.

10.3.3. Zubehör

1 Aluminium-Ionisationskammer, komplett,
1 punktförmiges β-Strahlpräparat auf sehr dünner Unterlage,
1 Präparathalterung mit Montagevorrichtung für Rückstreufolien,
1 Satz Bleche und Folien verschiedener Dicke aus Aluminium,
1 Satz Rückstreuschichten (im Sättigungsgebiet liegend) aus verschiedenen Materialien (Ordnungszahl Z),
1 Stoppuhr.

10.3.4. Arbeitsanleitung

Zunächst wird der Nullwert bestimmt. Alsdann ist das auf einer sehr dünnen Unterlage aufgebrachte β-Strahlpräparat in einen festen Abstand (möglichst

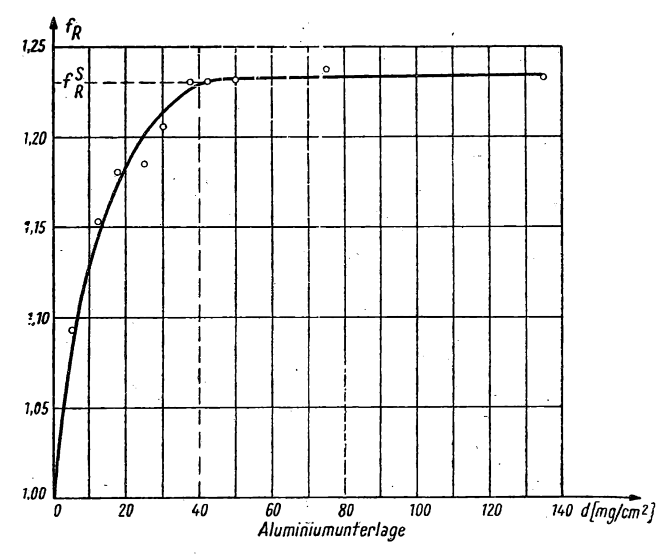


Abb. 62. Rückstreufaktor f_R für ^{204}Tl-β-Strahlung in Abhängigkeit von der Dicke der Aluminiumunterlage

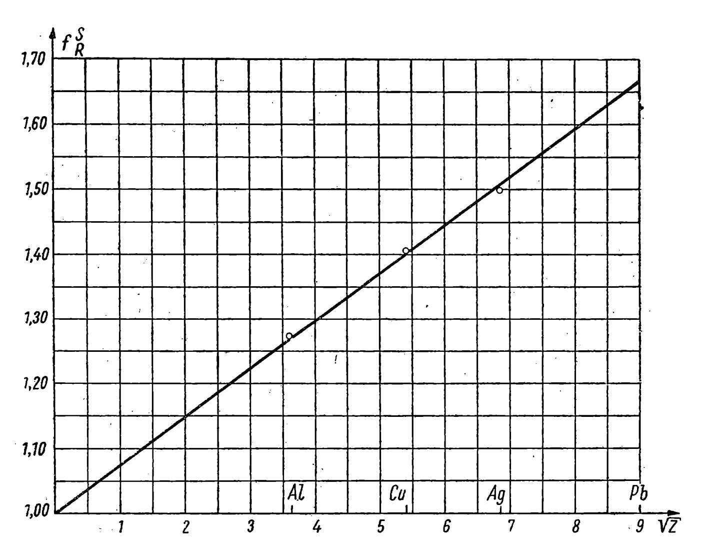


Abb. 63. Sättigungsrückstreufaktor in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Rückstreumaterials

[aufgetragen $f_R^S = f(\sqrt{Z})$]; gemessen mit ^{204}Tl-β-Strahlung

dicht unter Einstrahlfenster) unter die Ionisationskammer zu bringen. Die Entladegeschwindigkeit ist zu bestimmen. Dann werden die einzelnen Aluminium-Rückstreufolien sehr dicht unter das β-Strahlpräparat gebracht (stets gleichen Abstand zwischen Folienoberfläche und Präparat einhalten!) und die Entladegeschwindigkeiten bestimmt.

Die Rückstreufaktoren sind unter Berücksichtigung des Nullwertes zu berechnen. Die Kurve $f_R = f(d)$ ist für Aluminium zu ermitteln (d = Dicke der Rückstreuschicht in g/cm²). Die Sättigungsrückstreudicke d_R^S sowie der Sättigungsrückstreufaktor f_R^S für Aluminium sind der Kurve zu entnehmen. In einer zweiten Meßreihe sind Rückstreuschichten aus verschiedenen Materialien ($d > d_R^S$) zu verwenden. Der Zusammenhang zwischen f_R^S und der Ordnungszahl Z des Rückstreumaterials ist zu prüfen (graphische Darstellung).

10.3.5. Beispiel

Die Messungen wurden mit einem punktförmigen ^{204}Tl-Präparat auf sehr dünner Unterlage ($f_R \approx 1$) durchgeführt. Abb. 62 zeigt die Abhängigkeit des Rückstreufaktors von der Flächendichte der Al-Unterlage. Man entnimmt der Kurve, daß bei einer Schichtdicke von 40 mg/cm² Al ein Sättigungsrückstreufaktor von 1,23 vorliegt. Abb. 63 beweist wieder (wie durch Messung in Aufgabe 4.2.) die $\sqrt{Z}$-Abhängigkeit von f_R^S.

(Der Wert für Blei fällt heraus. Vermutlich kein reines Blei!)

10.4. Aufgabe
Absorptionsmessungen, Reichweite- und Energiebestimmungen

10.4.1. Aufgabenstellung

Für einen β-Strahler ist die Absorptionskurve aufzunehmen und hieraus die maximale Reichweite und Energie zu ermitteln.

10.4.2. Grundlagen [9], [10]

(Siehe Grundlagen zu Aufgaben 4.3. und 4.4.) Auch mit Hilfe von Ionisationskammermessungen kann man — genau wie mit dem Glockenzählrohr (Aufgabe 4.3.) — Absorptionskurven für β-Strahler ermitteln.

Die Absorptionskurve zeigt eine Abweichung von dem für γ-Strahlung streng gültigen Absorptionsgesetz $\left(I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\varrho} d}\right)$. Diese Abweichung macht sich für einen reinen β-Strahler in der in Abb. 29a, S. 72, angegebenen Form bemerkbar und hat ihre Ursache in der Inhomogenität der Energie der emittierten β-Teilchen. (So hat z. B. die β-Strahlung des ^{204}Tl ein kontinuierliches Energiespektrum mit Energien bis zu 0,764 MeV. Hinzu kommt, daß β-Teilchen durch unelastische Stöße in ihrer Energie geschwächt werden.)

Die Intensität der β-Strahlung fällt — wie aus Abb. 29a ersichtlich — im Absorbermaterial schneller ab als nach dem Exponentialgesetz zu erwarten ist.

Das Einbiegen der β-Absorptionskurve für höhere Schichtdicken in eine Gerade rührt von der Bremsstrahlung her, die durch β-Teilchen im Absorber entsteht. Verlängert man diese Gerade nach links und zieht die Werte auf der Geraden von den Werten der β-Absorptionskurve ab, so erhält man die gestrichelte Absorptionskurve. Der Abszissenwert des Schnittpunktes der Geraden mit der Asymptoten an diese Absorptionskurve wird als *Reichweite* R der β-Strahlen mit der Maximalenergie E_0 des Spektrums definiert.

Für $E_0 > 0{,}7$ MeV gilt nach FEATHER

$$R = 0{,}543 \cdot E_0 - 0{,}160,$$

wobei R in g/cm² Al und E_0 in MeV anzugeben sind.

Die Absorptionskurve kann entweder, wie in Abb. 29, als $\log \frac{I}{I_0} = f(d)$ aufgetragen werden, oder, was in unserem Falle günstiger ist (warum?), als $\log I = f(d)$ dargestellt werden. Die Strahlungsintensitäten mit und ohne Absorber (I und I_0) sind durch die Ionisationsströme und diese durch die gemessenen Entladegeschwindigkeiten auszudrücken; die Dicke d der Al-Absorber ist in mg/cm² angegeben.

Wird die Absorptionskurve nicht mit einem reinen β-Strahler, sondern mit einem β-Strahler (einfaches Spektrum), der auch γ-Strahlung emittiert, aufgenommen, so hat die in Abb. 29b, S. 72, gestrichelte Linie einen horizontalen und höher liegenden Verlauf.

10.4.3. Zubehör

- 1 Aluminium-Ionisationskammer mit Elektrometer und Beobachtungsfernrohr mit Vorrichtung zum Einschieben von Absorberschichten,
- 1 Spannungsteiler,
- 1 Hochspannungsgerät,
- 1 β-Strahlpräparat,
- 1 Präparathalterung,
- 1 Stoppuhr,
- 1 Satz Aluminium-Absorberschichten.

10.4.4. Arbeitsanleitung

Mit einem reinen β-Strahler wird eine Absorptionskurve aufgenommen. Hierzu werden zwischen Präparat und Kammerfenster Absorberschichten verschiedener Dicke aus Aluminium geschoben, und die Entladegeschwindigkeit wird in Abhängigkeit von der Flächendichte (mg/cm²) bestimmt. Die Absorber sind dabei direkt unter das Kammerfenster zu schieben. Am Anfang und am Ende der Absorptionskurve soll die Änderung der Flächendichte des Absorbers in möglichst kleinen Schritten vorgenommen werden. Die gemessenen Entladegeschwindigkeiten sind ein Maß für die Ionisationsströme in der I.K., und diese sind wiederum proportional den Strahlungsintensitäten. (Nullwert beachten!)

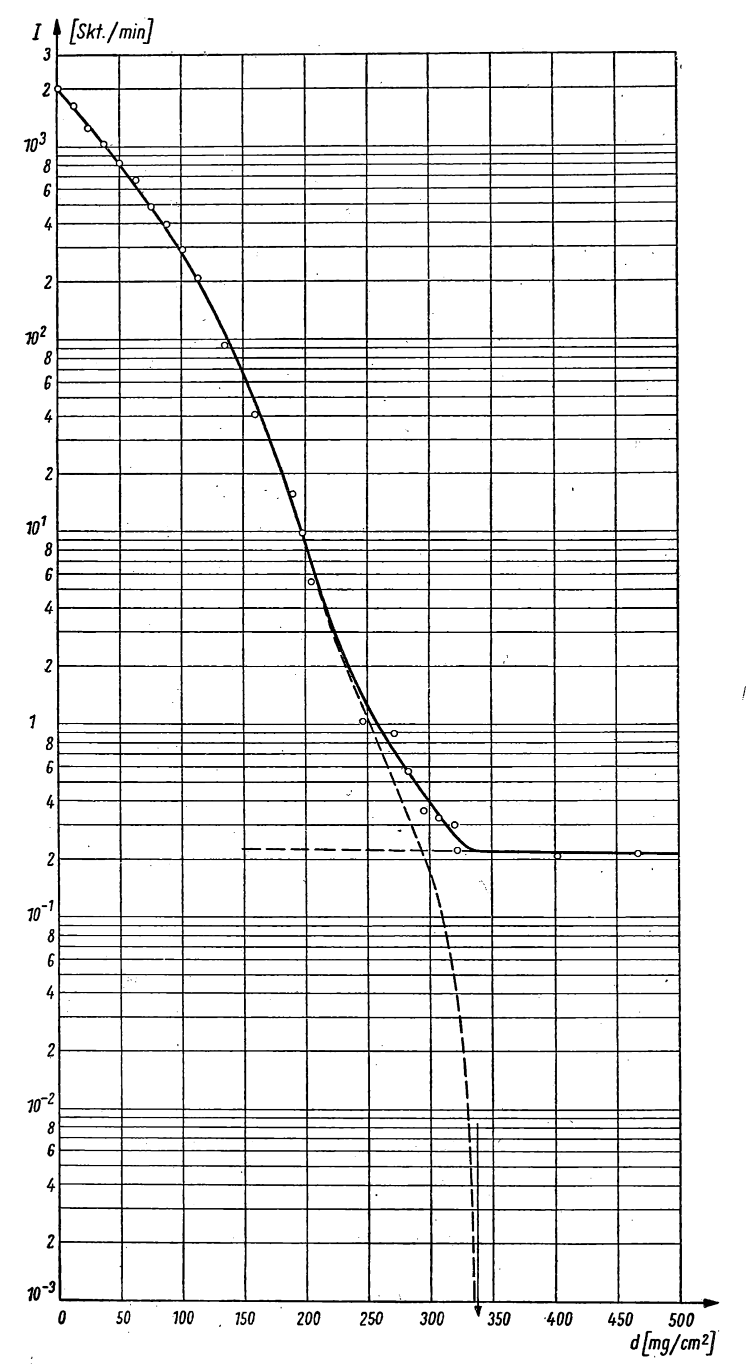


Abb. 64. Strahlungsintensität I als Funktion der Schichtdicke des Al-Absorbers

Die Absorptionskurve kann entweder, wie in den Abb. 29, als $\log \frac{I}{I_0} = f(d)$ aufgetragen oder als $\log I = f(d)$ dargestellt werden. I und I_0 bedeuten die Strahlungsintensitäten mit und ohne Absorber, und d ist die Dicke des Al-Absorbers in mg/cm².

Die Reichweite R und die Maximalenergie E_0 sind nach dem in 10.4.2. beschriebenen Verfahren zu ermitteln. Man vergleiche den für das verwendete Radioisotop ermittelten Wert für E_0 mit dem in der Literatur angegebenen Wert.

10.4.5. Beispiel

Die Absorptionsmessungen wurden mit der beschriebenen Ionisationskammer mit einem ^{204}Tl-Präparat der Aktivität 0,53 mc durchgeführt. Das Präparat befand sich in 6 cm Abstand vom Kammerfenster. In Abb. 64 ist die Strahlungsintensität (ausgedrückt durch die Entladegeschwindigkeit) als Funktion der Schichtdicke des Al-Absorbers aufgetragen. (Jede Messung wurde fünfmal durchgeführt und der Mittelwert für die graphische Darstellung verwendet.) Die maximale Reichweite wird der Abb. 64 zu 350 mg/cm² entnommen. Bei Verwendung der Formel nach Feather errechnet sich die Maximalenergie zu

$$E_{max} = 0{,}94\,\text{MeV}.$$

(Der Literaturwert liegt bei 0,764 MeV.)

10.5. Aufgabe

Relative Aktivitätsbestimmung von Betastrahlpräparaten durch Ionisationskammermessungen

10.5.1. Aufgabenstellung

Die Aktivität eines β-Strahlpräparates ist durch Vergleich mit einem β-Strahlpräparat bekannter Aktivität zu bestimmen.

10.5.2. Grundlagen

Ist die Aktivität (= Zerfallsrate) eines β-Strahlpräparates bekannt, so kann durch Vergleich mit diesem die unbekannte Aktivität eines zweiten β-Strahlpräparates durch Ionisationskammermessungen ermittelt werden. Man braucht hierzu nur im wesentlichen wie in Aufgabengruppe 5 (relative Aktivitätsbestimmung von β-Strahlpräparaten mit dem Glockenzählrohr) zu verfahren.

Ist z. B. das bekannte Präparat auf einer sehr dünnen Folie aufgebracht und das unbekannte Präparat auf einem Plexiglasteller, so muß mit Hilfe des bekannten Präparates f_R^S für diesen Teller bestimmt werden.

Nach Anbringung sämtlicher sich aus der Messung ergebenden Korrekturfaktoren gilt (wie in Aufgabe 5)

$$\boxed{\frac{N_x}{N} = \frac{I_x}{I}.}$$

N_x = Aktivität des unbekannten Präparates,
N = Aktivität des bekannten Präparates,
I_x = Ionisationsstrom $\approx$ Entladegeschwindigkeit, hervorgerufen durch das unbekannte Präparat,
I = Ionisationsstrom $\approx$ Entladegeschwindigkeit, hervorgerufen durch das bekannte Präparat.

Der „Nullwert" braucht wieder nur dann berücksichtigt zu werden, wenn er mehr als 0,1% des gemessenen Effektes beträgt.

10.5.3. Zubehör

1 Aluminium-Ionisationskammer mit Elektrometer und Beobachtungsfernrohr,
1 Spannungsteiler,
1 Hochspannungsgerät,
1 β-Strahlpräparat unbekannter Aktivität,
1 β-Strahlpräparat bekannter Aktivität,
1 Präparathalterung,
1 Stoppuhr,
(eventuell Absorber oder Rückstreufolien, um entsprechende Korrekturfaktoren wie in den Aufgaben 5.2. bis 5.4. zu ermitteln).

10.5.4. Arbeitsanleitung

Soll ein Vergleich von zwei gleichartigen β-Strahlpräparaten eines Radioisotopes mit verhältnismäßig geringem Aktivitätsunterschied, wie in Aufgabe 5.1., durchgeführt werden (es handelt sich dabei jedoch um Präparatstärken, die mit einem Glockenzählrohr nicht mehr auszumessen sind), so bringt man beide Präparate nacheinander in gleichen Abstand von der Ionisationskammer und bestimmt die Entladegeschwindigkeiten. Die Entladegeschwindigkeiten sind proportional den jeweiligen Ionisationsströmen I_x und I mit unbekanntem und bekanntem Präparat. Die Aktivität des unbekannten Präparates N_x läßt sich im vorliegenden Fall direkt in mc aus der Beziehung $\frac{N_x}{N} = \frac{I_x}{I}$ ermitteln, wenn N, die Aktivität des bekannten Präparates, in mc gegeben ist. Der Nullwert braucht wiederum nur dann berücksichtigt zu werden, wenn er mehr als 0,1% des jeweils gemessenen Effektes beträgt.

Liegt jedoch nicht ein so einfacher direkt durchführbarer Präparatevergleich vor, so müssen an die Meßwerte Korrekturen angebracht werden. Es ist dann im Prinzip wie in den entsprechenden Fällen der Aufgabengruppe 5 zu verfahren. (Auf eine ausführliche Versuchsbeschreibung kann daher hier verzichtet werden. Man braucht nur in den Aufgaben der 5. Gruppe statt der Zählraten die Entladegeschwindigkeiten zu setzen.)

10.5.5. Beispiel

Zwei ^{32}P-Präparate wurden miteinander verglichen.

Das bekannte ^{32}P-Präparat hatte zum Zeitpunkt der Messung eine Aktivität von $N = 0{,}2$ mc und war auf einer Zaponlackhaut aufgetragen.

Das unbekannte ^{32}P-Präparat war auf einem Plexiglasteller aufgebracht.

Die Entladegeschwindigkeiten wurden in 5 cm Abstand der Präparate von der I.K. bestimmt. Da es sich um einen Vergleich von zwei Präparaten auf verschiedenen Unterlagen handelt, müssen die entsprechenden Rückstreufaktoren (in unserem Falle $f_R = 1$ und $f_{Rx} = f^S_{Rx}$) Berücksichtigung finden. Es muß somit zur Ermittlung von N_x, der Aktivität des unbekannten Präparates, die in Aufgabe 5.3. angegebene Formel verwendet werden, wobei die Zählraten durch die Entladegeschwindigkeiten zu ersetzen sind:

$$N_x = \frac{(\text{Skt./min})_{Nx} \cdot f_R \cdot N}{(\text{Skt./min})_N \cdot f_{Rx}} \quad \text{(c)}$$

$$f_{Rx} = f^S_{Rx} = \frac{19{,}2}{17{,}2} = 1{,}12$$

$$N_x = \frac{45{,}1 \cdot 1}{17{,}2 \cdot 1{,}12} \cdot 0{,}2\ (\text{mc}).$$

Zur Ermittlung des Rückstreufaktors wurde die Entladegeschwindigkeit des unbekannten Präparates mit untergeschobenem Plexiglasteller gemessen.

$$\underline{N_x = 0{,}46\ \text{mc}.}$$

Literatur

[1] RIEZLER, W., Einführung in die Kernphysik, 5. Aufl., München 1953.
[2] WEISS, C. F., Radioaktive Standardpräparate, Berlin 1956.
[3] SCHWIEGK, Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, Berlin 1953.
[4] KOHLRAUSCH, F., Praktische Physik, Bd. II, Leipzig 1955.
[5] HERTZ, G., Grundlagen und Arbeitsmethoden der Kernphysik, Berlin 1957.
[6] HENSLEY, J. W., J. of the Am. Cer. Soc. *34*, 188, 1951.
[7] HERTZ, G., Lehrbuch der Kernphysik I, Leipzig 1958.
[8] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957, S. 63—67.
[9] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 80—86 und S. 156—174.
[10] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Berlin 1952, S. 33—38.

11. GRUPPE

GAMMASTRAHLMESSUNGEN MIT DER BLEI-IONISATIONSKAMMER

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6]: *Bau und Arbeitsweise der Pb-Kammer.* Während in einer Aluminiumkammer (siehe 10. Aufgabengruppe) die β-Strahlung nach Durchdringen des Kammerfensters das Gas direkt ionisiert, ist die direkte Ionisierungswahrscheinlichkeit durch γ-Strahlung sehr gering. Zur Messung von γ-Strahlung wird die Wand der Ionisationskammer aus einem Material gebaut, das möglichst viele Sekundärelektronen (Photoeffekt, COMPTON-Effekt, Paarbildungseffekt; siehe 3. Gruppe) erzeugt, die dann das Gas ionisieren.

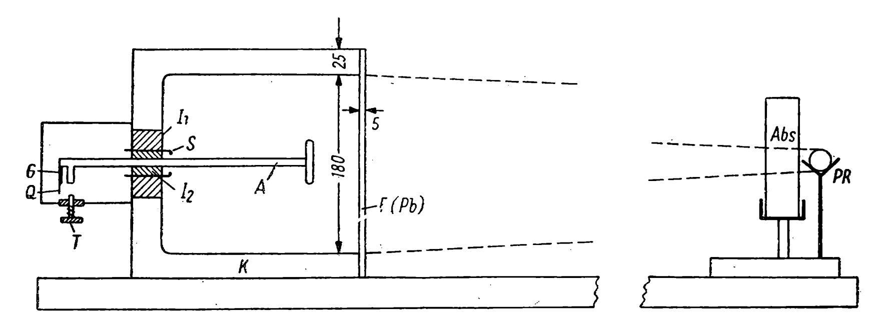


Abb. 65. Prinzip einer Blei-Ionisationskammer für γ-Strahlmessungen

Der hierdurch gebildete Ionisationsstrom ist ein Maß für die Intensität der Strahlung eines γ-strahlenden Radioelementes.

Die vorliegende Kammer (Abb. 65) ist eine liegende Pb-Zylinderkammer für γ-Strahlmessungen, als Integrationskammer arbeitend.

Sie arbeitet im Prinzip genauso wie die in 10.1. beschriebene Al-Kammer (mit Schutzring, im Bereich der Sättigung, Entlademethode).

Besonders zu beachten ist beim Aufbau einer I.K. für γ-Strahlmessungen, daß wenig Streustrahlung in das Kammerinnere gelangt. Man stellt daher die Kammer möglichst isoliert von streuenden Materialien auf und macht außerdem die Kammerwände so dick, daß Streustrahlung aus der Umgebung stark reduziert wird.

Nur die dem auszumessenden Präparat zugewendete Frontplatte soll eine vorgeschriebene Dicke (3—5 mm Pb) nicht überschreiten. Die Frontplatte muß ein Gleichgewicht zwischen der γ-Strahlung und ihrer Sekundärstrahlung garantieren, d. h., die aus der Frontplatte in das Kammerinnere gelangende Anzahl von Sekundärelektronen muß der Intensität der γ-Strahlung proportional sein.

11.1. Aufgabe
Vorversuch zur Kontrolle der Meßanordnung; Spannungseichung des Elektrometers

11.1.1. Aufgabenstellung

Zur Prüfung der Meßanordnung empfiehlt es sich, vor Beginn der Aufgaben 11.2. bis 11.5. eine Spannungseichung des Elektrometers, wie schon in 10.1. beschrieben, durchzuführen.

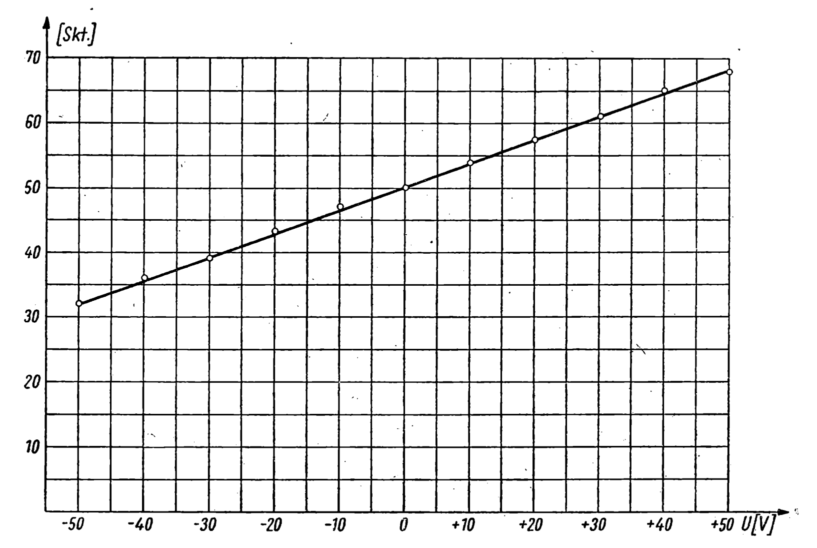


Abb. 66. Spannungseichkurve des Elektrometers

11.1.2. Grundlagen

Siehe 10.1.2.

11.1.3. Zubehör

1 Blei-Ionisationskammer mit Elektrometer,
1 Beobachtungsfernrohr,
1 Spannungsteiler,
1 Hochspannungsgerät.

11.1.4. Arbeitsanleitung

Siehe 10.1.4.

11.1.5. Beispiel

Das Ergebnis der Spannungseichung ist in Abb. 66 graphisch dargestellt. Die Mitte der Ableseskala, also die Fadenkreuzmitte, lag hier bei 50 Skt. Man entnimmt der Abb. 66 eine Spannungsempfindlichkeit von 2,77 V/Skt. über die ganze Ableseskala hinweg.

11.2. Aufgabe

Abstandsvariation zwischen Pb-Ionisationskammer und Gammastrahlpräparat (Der Geometriefaktor)

11.2.1. Aufgabenstellung

Ein möglichst punktförmiges γ-Strahlpräparat ist in verschiedene Abstände von der Bleikammerfrontplatte zu bringen, die Strahlungsintensitäten sind zu bestimmen und als Funktion des Abstandes bzw. des Geometriefaktors graphisch darzustellen. Der Geometriefaktor G ist für die verschiedenen Abstände zu berechnen. Die Korrekturkurve $\frac{1}{G} = f(a)$ ist zu zeichnen.

11.2.2. Grundlagen

Auch bei der Ausmessung von starken γ-Strahlpräparaten mit der Blei-Ionisationskammer richtet sich der in der Kammer angezeigte Ionisationsstrom u. a. danach, in welchem Abstand sich das Präparat von der Kammer befindet. Liegt ein homogenes, punktförmiges Präparat vor, so erfolgt die Emission der γ-Quanten nach allen Seiten in den Raumwinkel 4π gleichmäßig. Die je cm² im Abstand a auftreffenden γ-Quanten nehmen somit angenähert mit $1/a^2$ ab. Auch für die Messungen mit dieser Kammer ist es zweckmäßig, die Geometriefaktoren G für verschiedene Abstände zu berechnen, um die Korrekturkurve $\frac{1}{G} = f(a)$ zu erhalten.

11.2.3. Zubehör

1 Blei-Ionisationskammer mit Elektrometer und Führungsschiene und Präparathalterung,
1 Beobachtungsfernrohr,
1 Spannungsteiler,
1 Hochspannungsgerät,
1 γ-Strahlpräparat,
1 Stoppuhr.

11.2.4. Arbeitsanleitung

Ein γ-strahlendes Präparat (z. B. Radium, Kobalt-60) wird in verschiedene Abstände a von der Kammerfrontplatte (Durchmesser $2r = 180$ mm) gebracht und die der Intensität der einwirkenden Strahlung proportionale Entladegeschwindigkeit (in Skt./min bzw. Volt/min) in Abhängigkeit vom Abstand bzw. vom Geometriefaktor G bestimmt. Man wähle die Abstände so,

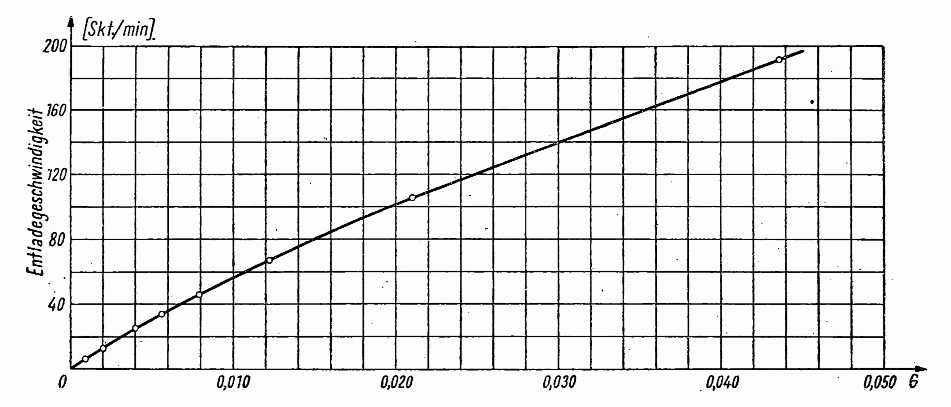


Abb. 67. Entladegeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Geometriefaktor

daß die Meßpunkte sich gleichmäßig auf der Kurve $I = f\left(\frac{1}{a^2}\right)$ bzw. $I = f(G)$ verteilen. Der Geometriefaktor G wird nach der angegebenen Formel (S. 144) berechnet. Die Korrekturkurve $\frac{1}{G} = f(a)$ ist darzustellen. Die Messung der Entladegeschwindigkeit erfolgt wie in Aufgabe 10.2.

Der „Nullwert" ist zu ermitteln und bei allen I. K.-Messungen zu berücksichtigen, wenn er mehr als 0,1% des zu messenden Effektes beträgt.

11.2.5. Beispiel

Als γ-Strahlenquelle wurde ein punktförmiges ^{60}Co-Präparat von der Aktivität 6,4 mc verwendet. In Abb. 67 sind die von der I.K. in den verschiedenen Abständen a gemessenen Intensitäten ($a = 20$ cm ... 150 cm) aus der Kurve der Entladegeschwindigkeit als Funktion des Geometriefaktors abzulesen. In Abb. 68 ist für die hier vorliegende Anordnung die berechnete Korrekturkurve $\frac{1}{G} = f(a)$ dargestellt.

Der Nullwert wurde nur dann berücksichtigt, wenn er mehr als 0,1% des gemessenen Effektes betrug.

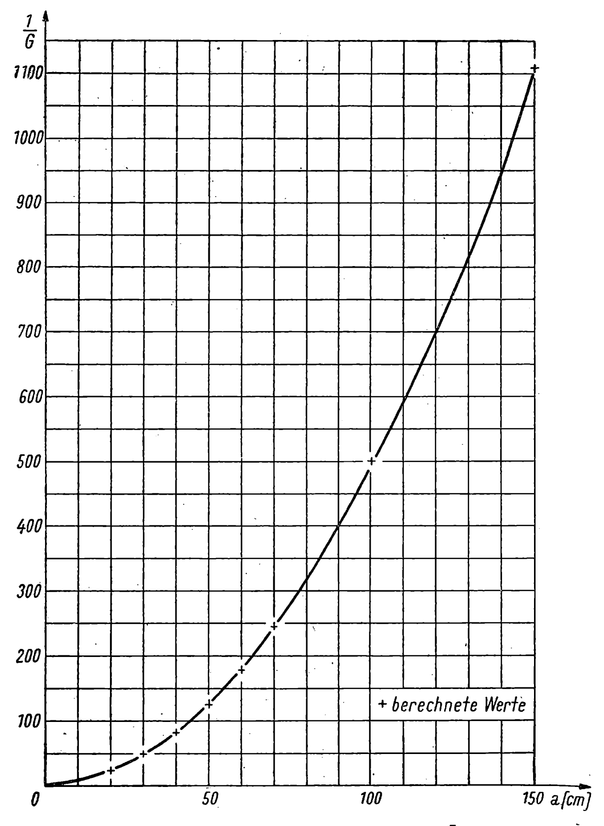


Abb. 68. Berechnete Korrekturkurve $\frac{1}{G} = f(a)$

G = Geometriefaktor; a = Abstand Präparat — Kammerfrontplatte

11.3 Aufgabe

Absorptionsmessungen von Gammastrahlen mit der Pb-Ionisationskammer

11.3.1. Aufgabenstellung

Absorptionskurven für verschiedene γ-Strahler (z. B. Radium, Kobalt) sind mit verschiedenen Absorbermaterialien (Pb, Cu, Al) aufzunehmen und Absorptionskoeffizienten und Halbwertsdicken zu ermitteln. Die Messungen sind mit zusätzlicher Pb-Filterung zu wiederholen und die Ergebnisse miteinander zu vergleichen und zu diskutieren.

11.3.2. Grundlagen [7], [8], [9]

Die Absorption von γ-Strahlen folgt, wie schon in 3.1.2. erläutert, dem bekannten exponentiellen Absorptionsgesetz.

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\varrho} \cdot d},$$

wenn d die Flächendichte des Absorbers in g/cm², $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$ der Massenabsorptionskoeffizient und I_0 und I die Strahlungsintensitäten ohne bzw. mit Absorber sind.

Diese Strahlungsintensitäten lassen sich nach dem schon in Aufgabe 11.2. angewendeten Verfahren mit der Blei-Ionisationskammer gut bestimmen, wenn die Aktivitäten des γ-strahlenden Präparates eine integrierende Meßmethode zulassen.

11.3.3. Zubehör

1 Blei-Ionisationskammer mit Elektrometer und Führungsschiene und Präparathalterung,
1 Beobachtungsfernrohr,
1 Spannungsteiler,
1 Hochspannungsgerät,
1 oder 2 γ-Strahlpräparate (z. B. Radium-226, Kobalt-60),
1 Stoppuhr,
1 Satz Bleifilter (0,5 bis 3,5 cm),
1 Satz Absorberplatten aus verschiedenen Materialien.

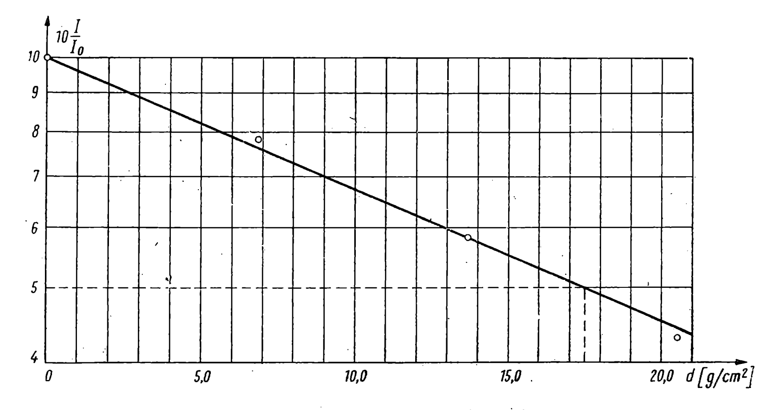


Abb. 69. Absorptionskurve mit Blei für ^{60}Co

11.3.4. Arbeitsanleitung

Ein punktförmiges γ-Strahlpräparat wird in einem größeren Abstand (etwa 1 m) vor der Frontplatte der I.K. angebracht. Zur Aufnahme der Absorptionskurven werden die Absorberschichten dicht vor das Präparat gesetzt.

Die mit der Pb-I.K. gemessenen Entladegeschwindigkeiten sind proportional den Strahlungsintensitäten, die die Frontplatte der I.K. erreichen.

Die Funktion $\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\mu}{\varrho} d}$ ist auf halblogarithmischem Papier graphisch

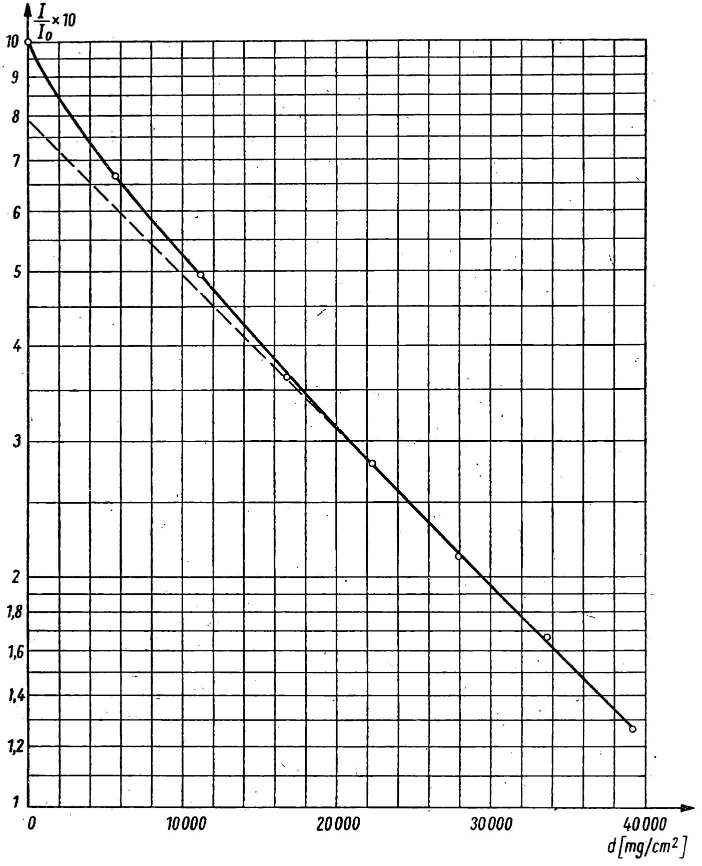


Abb. 70. Filtermessungen mit Blei für Radium

darzustellen, die Halbwertsdicke ist abzulesen und der Massenabsorptionskoeffizient zu berechnen.

In einer weiteren Meßreihe setze man Bleifilter verschiedener Dicke direkt vor die Kammerfrontplatte (5 ··· 35 mm) und verfolge die Abnahme der Entladegeschwindigkeit mit zunehmender Filterdicke d (mg/cm²). Das Ergebnis ist graphisch darzustellen und mit den Absorptionsmessungen der entsprechenden ersten Meßreihe (Absorber vor Präparat) zu vergleichen. Die

auftretenden Unterschiede der verschiedenen Absorptionsmessungen sind zu diskutieren.

11.3.5. Beispiel

Die Messungen wurden mit einem 9,98 mc starken Radiumpräparat und außerdem mit einem 6,4 mc starken Kobalt-60-Präparat durchgeführt. Zur Absorptionsmessung verwendeten wir Aluminium-, Kupfer- und Bleiplatten (Absorber direkt vor Präparat). Zur Filtermessung (Filterplatten direkt vor Frontplatte) wurden Bleiplatten verwendet.

Es sollen hier nicht alle Ergebnisse mitgeteilt werden.

Abb. 69 zeigt das Ergebnis der Absorptionsmessungen mit Pb-Absorbern für ^{60}Co. Man entnimmt der Abbildung eine Halbwertsdicke $d = 17{,}500$ g/cm^2. Hiermit wurde ein $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}$ zu $0{,}039_6$ cm^2/g berechnet.

In Abb. 70 ist das Ergebnis der Filtermessungen mit Pb-Filtern für Radium aufgetragen. Man erkennt sehr deutlich die Filterwirkung der dickeren Frontplatte für die weiche γ-Strahlung des Radiumpräparates.

11.4. Aufgabe

Bestimmung von Radiumäquivalenten mit der Pb-Ionisationskammer für einige Gammastrahler

11.4.1. Aufgabenstellung

Das Radiumäquivalent für ^{60}Co ist für die vorliegende Kammer durch Vergleichsmessungen zwischen der Ionisationswirkung eines Radiumpräparates bekannter Aktivität mit der Ionisationswirkung des ^{60}Co-Präparates zu ermitteln.

11.4.2. Grundlagen [2]

1 mg eines Radiumpräparates (^{226}Ra im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten) ruft in einer bestimmten Ionisationskammer in einem bestimmten Abstand einen Ionisationsstrom hervor. Bringt man ^{60}Co in gleicher geometrischer Anordnung vor dieselbe Kammer, so sind, um die gleiche Ionisationswirkung zu erzielen, hierzu x mc ^{60}Co nötig.

Man sagt: 1 mg Radium sind x mc ^{60}Co äquivalent.

Das „Radiumäquivalent" hat für jede spezielle Ionisationskammer und für jedes Radioisotop (wegen der verschiedenen γ-Strahlung) einen besonderen Wert.

Steht ein geeichter Radiumstandard zur Verfügung und ist das Radiumäquivalent eines radioaktiven Isotopes für eine vorliegende Meßanordnung bekannt, so kann man die Aktivität eines Präparates des betreffenden Isotopes durch einfache Vergleichsmessungen bestimmen (siehe Aufgabe 11.5.).

Kennt man das Radiumäquivalent und die Dosiskonstante eines radioaktiven Isotopes, so kann man durch eine Relativmessung der Dosisleistung und der

γ-Strahlung das Radiumäquivalent jedes beliebigen γ-Strahlers ermitteln. Die Aktivitäten beider Präparate brauchen nicht bekannt zu sein (WEISS [2]).

11.4.3. Zubehör

1 Blei-Ionisationskammer mit Führungsschiene und Elektrometer,
1 Beobachtungsfernrohr,
1 Spannungsteiler,
1 Hochspannungsgerät,
1 Präparathalterung,
1 geeichtes Radiumpräparat,
1 geeichtes ^{60}Co-Präparat,
1 Stoppuhr.

11.4.4. Arbeitsanleitung

Das Radiumäquivalent für ^{60}Co ist für die vorliegende Pb-Ionisationskammer zu bestimmen. Hierzu mißt man einmal den Ionisationsstrom I_{Ra} (Entladegeschwindigkeit), der durch das bekannte Radiumpräparat in einem bestimmten Abstand in der Kammer hervorgerufen wird, und zum anderen den durch ein ^{60}Co-Präparat bekannter Aktivität hervorgerufenen Ionisationsstrom I_{Co} in gleicher geometrischer Anordnung.

Man findet

$$\frac{I_{\mathrm{Ra}}}{I_{\mathrm{Co}}} = \frac{x_1 \,\mathrm{mg}\, ^{226}\mathrm{Ra}}{x_2 \,\mathrm{mc}\, ^{60}\mathrm{Co}}$$

$$\boxed{1\,\mathrm{mg\,Ra} = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{I_{\mathrm{Ra}}}{I_{\mathrm{Co}}} \,\mathrm{mc}\, ^{60}\mathrm{Co},}$$

wobei x_1 und x_2 bekannte Aktivitäten der geeichten Präparate bedeuten. Das Radiumäquivalent für ^{60}Co ist zu berechnen. Nach dem gleichen Verfahren können auch noch die Radiumäquivalente für andere γ-Strahler bestimmt werden.

11.4.5. Beispiel

Ein 6,3 mc ^{60}Co-Präparat wurde mit einem 9,9-mg-Radiumpräparat in der vorliegenden Bleikammer verglichen. Das Verhältnis der Ionisationsströme (= Verhältnis der Entladeströme) wurde zu $\frac{125}{99{,}4} = 1{,}031$ ermittelt.

Man erhält nach der Gleichung für das Radiumäquivalent

$$1\,\mathrm{mg\,Ra} \triangleq 1{,}031 \cdot \frac{6{,}3}{9{,}9}\,\mathrm{mc}\, ^{60}\mathrm{Co}$$

$$\underline{1\,\mathrm{mg\,Ra} \triangleq 0{,}656\,\mathrm{mc}\, ^{60}\mathrm{Co}.}$$

Anmerkung: Der Praktikant führe unbedingt Fehlerbetrachtungen durch und überlege, welche Korrekturen noch anzubringen sind.

11.5. Aufgabe

Relative Aktivitätsbestimmung eines Gammastrahlpräparates durch Ionisationsmessungen mit der Bleikammer

11.5.1. Aufgabenstellung

Die Aktivität eines γ-Strahlpräparates ist durch Vergleich mit einem geeichten Radiumpräparat durch Messungen mit einer Blei-Ionisationskammer zu ermitteln.

11.5.2. Grundlagen

Ist das „Radiumäquivalent x" für ^{60}Co für die vorliegende I.K. bekannt, so kann man die Aktivität eines ^{60}Co-Präparates durch Vergleichsmessungen mit einem geeichten Radiumstandard ermitteln nach

$$N_{^{60}\mathrm{Co}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot N_{^{226}\mathrm{Ra}} \cdot x\,(\mathrm{mc});$$

k_2 = Entladegeschwindigkeit (Skt./min bzw. Volt/min) bei $N_{^{226}\mathrm{Ra}}$ mg Radium in a_1 cm Abstand,
k_1 = Entladegeschwindigkeit (Skt./min bzw. Volt/min) bei $N_{^{60}\mathrm{Co}}$ mc in a_1 cm Abstand.

11.5.3. Zubehör

1 Blei-Ionisationskammer mit Führungsschiene und Elektrometer,
1 Beobachtungsfernrohr,
1 Spannungsteiler,
1 Hochspannungsgerät,
1 Präparathalterung,
1 geeichtes Radiumpräparat,
1 ^{60}Co-Präparat (Aktivität unbekannt, Radiumäquivalent bekannt [siehe Aufgabe 11.4.]),
1 Stoppuhr.

11.5.4. Arbeitsanleitung

Ein geeichtes Radiumpräparat wird in einen Abstand a_1 von der Blei-Ionisationskammer gebracht und der Ionisationsstrom als Entladegeschwindigkeit in Skt./min oder Volt/min bestimmt. Sodann wird das unbekannte ^{60}Co-Präparat in die gleiche geometrische Lage zur Ionisationskammer gebracht und ebenfalls der Ionisationsstrom in der Bleikammer gemessen. Die Aktivität des unbekannten Präparates kann nach der in 11.5.2. angegebenen Formel berechnet werden, wenn das Radiumäquivalent von ^{60}Co für die zur Messung verwendete Blei-Ionisationskammer gegeben ist.

11.5.5. Beispiel

Das geeichte ^{226}Ra-Präparat hat eine austretende Strahlung, die 9,9 mg Ra entspricht.

Das Radiumäquivalent x für die benutzte Kammer beträgt 0,630 mc ^{60}Co (nach WEISS [2]).

Es ist

$$N_{^{60}\mathrm{Co}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot N_{^{226}\mathrm{Ra}} \cdot x\,(\mathrm{mc}) .$$

Die Messungen lieferten

$$k_1 = 15\,\mathrm{Skt./min}$$

$$k_2 = 14{,}9\,\mathrm{Skt./min}$$

$$N_{^{60}\mathrm{Co}} = \frac{15 \cdot 9{,}9 \cdot 0{,}630}{14{,}9} = 6{,}27 \approx 6{,}3\,(\mathrm{mc}) .$$

Die Aktivität des ^{60}Co-Präparates beträgt somit <u>6,3 mc.</u>

Literatur

[1] RIEZLER, W., Einführung in die Kernphysik, München 1953.
[2] WEISS, C. F., Radioaktive Standardpräparate, Berlin 1956.
[3] SCHWIEGK, H., Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, Berlin 1953.
[4] KOHLRAUSCH, F., Praktische Physik, Bd. II, Leipzig 1955.
[5] HERTZ, G., Grundlagen und Arbeitsmethoden der Kernphysik, Berlin 1957.
[6] HERTZ, G., Lehrbuch der Kernphysik I, Leipzig 1958.
[7] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957, S. 138—145.
[8] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 175—186.
[9] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Berlin 1952, S. 41—46.

IV. KAPITEL: STRAHLENSCHUTZÜBERWACHUNG

12. GRUPPE

DOSISMESSUNGEN (PERSONENKONTROLLE)

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6]: In jedem Laboratorium, in dem mit radioaktiven Präparaten gearbeitet wird, sei es mit offenen, halboffenen oder geschlossenen, muß, unabhängig von der verwendeten Strahlenart, eine ständige Kontrolle der Mitarbeiter in bezug auf ihre gesundheitliche Gefährdung ausgeübt werden. Diese Kontrolle muß neben ärztlichen Untersuchungen darin bestehen, daß die Mitarbeiter durch Tragen von Kondensatorkammern oder Filmplaketten in bezug auf die erhaltene „Dosis“ geprüft werden. Es ist dafür Sorge zu tragen, daß die mit Strahlung arbeitenden Personen höchstens der international festgesetzten Dosis, gegen die erwiesenermaßen der menschliche Körper indifferent ist, ausgesetzt sind. (Näheres hierzu siehe weiter unten.) Die Arbeiten mit radioaktiven Präparaten sollen stets unter Ausnutzung sämtlicher Abschirmmöglichkeiten und sonstiger Schutzmaßnahmen durchgeführt werden. Um beim Arbeiten, vor allen Dingen mit offenen Präparaten, eine eventuelle radioaktive Verseuchung der Mitarbeiter sowie des Laboratoriums selbst festzustellen, müssen ständig gewissenhafte Kontrollen mit einem Strahlungsmeßgerät durchgeführt werden. Im folgenden sind einige Beispiele aus dem großen Gebiet der Dosis- und Strahlenschutzkontrollmessungen herausgegriffen.

12.1. Aufgabe

Messung von Gammastrahlendosen mit Taschenkondensatorkammern

12.1.1. Aufgabenstellung

Mehrere aufgeladene Taschenkondensatorkammern sind auf einem Bestrahlungsbrett mit γ-Strahlung so zu bestrahlen, daß diese Dosen zwischen 0 und 250 mr erhalten. Die Entladung der Kammern ist mit einem Elektrometergerät auszumessen und die Eichkurve (Skt. als Funktion der Bestrahlungsdosis in mr) zu zeichnen.

Einige Personenkontrollen sind durchzuführen, und das Ergebnis ist zu beurteilen.

12.1.2. Grundlagen [1], [7], [8], [9], [10], [11], [12]

Als Einheit für die „Dosis" von Röntgen- oder γ-Strahlen ist das „Röntgen" (r) eingeführt.

1 r ist diejenige Menge von Röntgen- oder γ-Strahlung, die, vermöge ihrer geladenen Sekundärteilchen, in einem cm³ Luft unter Normalbedingungen (= 0,001293 g Luft) $2{,}08 \cdot 10^9$ Ionenpaare erzeugt (das entspricht einer elektrostatischen Ladungseinheit beiderlei Vorzeichens).

Liegt an einer Stelle eine bestimmte γ-Strahlungsintensität vor, so wächst die „Dosis" (D) an dieser Stelle linear mit der Zeit (t) an. Außerdem nimmt die Dosis (punktförmige Strahlenquelle, geradlinige Ausbreitung der γ-Strahlung vorausgesetzt) mit dem Quadrat des Abstandes (a) von der Strahlenquelle ab und ist der Aktivität N des Strahlers proportional.

Zur Berechnung der Dosis gilt somit:

$$D = D_K \cdot \frac{N \cdot t}{a^2} \, (r);$$

dabei sind N in mc, t in h und a in cm anzugeben. Die Proportionalitätskonstante oder auch „Dosiskonstante D_K" hängt von der Art des verwendeten Strahlers ab.

Die γ-Strahlemission eines radioaktiven Strahlers wird in Röntgen je Millicuriestunden (r/mc · h) in 1 cm Abstand von einer Punktquelle ausgedrückt („Dosiskonstante"); für Radium:

$$D_K = 8{,}4 \left(\frac{\mathrm{r} \cdot \mathrm{cm}^2}{\mathrm{h} \cdot \mathrm{mc}} \right).$$

Unter „*Dosisleistung*" versteht man den Quotienten Dosis/Zeit.

Man erkennt leicht, daß die „Dosisleistung" bei gleichem Abstand a zeitlich konstant ist, wenn die Aktivität N gleich bleibt; dies gilt z. B. für Radium, Halbwertzeit 1590 Jahre.

$$\boxed{\frac{D}{t} = D_K \cdot \frac{N}{a^2} \, (\mathrm{r/h}).}$$

Als maximal erlaubte Wochendosis (auch „Toleranzdosis" oder „Indifferenzdosis" genannt) für einen Menschen, der täglich Strahlung ausgesetzt ist, werden zur Zeit 300 mr angegeben; das bedeutet 50 mr/Tag. Bestrebungen sind jedoch im Gange, diese Toleranzdosis um den Faktor 3 herunterzusetzen. Es sei darauf hingewiesen, daß die Dosen für nicht mit Strahlung arbeitende Personenkreise von vornherein um den Faktor 10 niedriger angesetzt sind, da diese Personenkreise keiner Kontrolle unterliegen.

12.1.3. Zubehör

- 1 Elektrometergerät mit Lade- und Meßkopf [8], etwa 14 Taschenkondensatorkammern,
- 1 γ-Strahlpräparat (etwa 10 mc) auf einem Brett mit Öffnungen zum Anbringen der Kammern in verschiedene Abstände,
- 1 Uhr oder Stoppuhr.

12.1.4. Arbeitsanleitung

Vierzehn Aluminiumkondensatorkammern (Abb. 71) werden zunächst mit der in einem Elektrometergerät fest eingestellten Spannung aufgeladen. Hierzu werden die Verschlußkappen der Kondensatorkammern abgeschraubt und die Kammern (mit der Öffnung nach unten) in die „Ladeöffnung" eingesetzt. Nachdem sie wieder entnommen und mit der Verschlußkappe versehen worden sind, werden vier Kammern zum Schutz gegen Feuchtigkeit in Plastikbeutel gebracht und während des ganzen Arbeitstages zur Personenkontrolle in der Tasche getragen (je Mann zwei Kammern). Die restlichen zehn wieder verschlossenen Kammern werden in verschiedenen Abständen von einem 10 mc γ-Strahlpräparat (z. B. ^{60}Co oder Radium) auf einem Bestrahlungsbrett so eingesetzt, daß die verabreichten Dosen zwischen 0 und 0,25 r liegen $\left(\text{Berechnung nach } D = \frac{D_K \cdot N \cdot t}{a^2}\right)$.

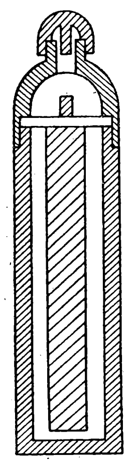


Abb. 71. Prinzip einer Al-Kondensatorkammer im Längsschnitt

Nach der Bestrahlung werden die Kammern (mit abgeschraubter Verschlußkappe) in den Meßkopf des Gerätes eingesetzt (Öffnung nach unten), und die durch Bestrahlung erfolgte Entladung der Kammer kann in Skt. am Elektrometergerät abgelesen werden. Die Eichkurve (Skt. als Funktion von r) ist zu zeichnen.

Erst zum Schluß des Arbeitstages kontrollieren die beiden mit dieser Aufgabe beschäftigten Praktikanten die vier von ihnen getragenen Kondensatorkammern unter Verwendung der Eichkurve. Das Verhältnis der verabfolgten zur maximal zulässigen Dosis je Arbeitstag (0,050 r) ist anzugeben.

12.1.5. Beispiel

Dreizehn Aluminiumkondensatorkammern wurden, wie in 12.1.4. beschrieben, im Elektrometergerät auf die fest eingestellte Spannung (—70 V $\sim$ 90 Skt.) aufgeladen und neun Kammern auf dem Bestrahlungsbrett 0,67 h von einem 10 mc Radiumpräparat bestrahlt. Die Abstände zwischen Strahlenquelle und den einzelnen Kammern waren so gewählt (15 cm bis zu 90 cm), daß Dosen zwischen 250 mr und 0,7 mr erhalten wurden.

Abb. 72 zeigt die Eichkurve: Restladung als Funktion der erhaltenen Dosis (Skt. $= f$(r)). Die vier restlichen zur Personenkontrolle dienenden Kondensatorkammern zeigten Ausschläge zwischen 88 und 89 Skt. Dies entspricht einer verabfolgten Dosis von 0,008 r je Arbeitstag; zugelassen sind 0,050 r je Arbeitstag. Die maximal zulässige Dosis wurde also nur zu $\frac{8}{50} \cdot 100\%$ $= 16\%$ erreicht. Auch wenn man die Toleranzdosis mit 100 mr pro Woche ansetzt, liegt das Ergebnis noch unterhalb der zugelassenen Dosis von $\sim$ 17 mr pro Arbeitstag.

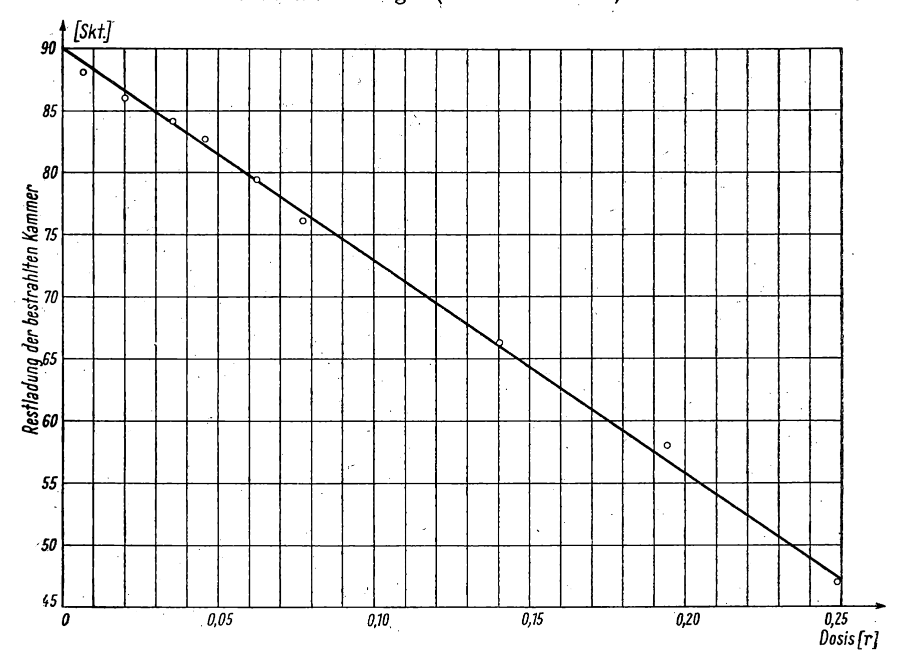


Abb. 72. Eichkurve zur Ausmessung der Kondensatorkammern

12.2. Aufgabe

Dosisbestimmungen mit Filmplaketten

12.2.1. Aufgabenstellung

Herstellung eines Eichsatzes von geschwärzten Filmen durch Bestrahlung mit γ-Strahlung mit verschiedenen bekannten Dosen. Die entwickelten Filme sind im Densitometer auszumessen, und die Eichkurve ist zu zeichnen.

Einige vom Assistenten ausgegebene geschwärzte Filme sind in bezug auf die erhaltene Dosis auszumessen. Die Empfindlichkeit der verwendeten Filme für γ-Strahlung soll ermittelt werden.

12.2.2. Grundlagen [13], [14], [15], [16]

Zur Personenkontrolle werden neben Kondensatorkammern Filmplaketten getragen. Das sind in einer Kassette befindliche Filme, die durch γ-Strahlung bzw. β-Strahlung gut geschwärzt werden. Oft sind in die Kassetten noch verschiedene Absorberfolien eingebaut, so daß bei der Kontrolle auch noch Schlüsse auf die Härte und Art der Strahlung gezogen werden können.

Die Filme werden in bestimmten Zeitabständen ausgewechselt und in bezug auf die erhaltene Dosis geprüft. Die mit Strahlung arbeitenden Personen dürfen, wie schon in der vorigen Aufgabe erwähnt, nicht mehr als 300 mr/Woche (Toleranzdosis = Indifferenzdosis) erhalten![1])

Durch diesen Versuch soll das Verfahren der photographischen Dosimetrie gezeigt und die γ-Strahlempfindlichkeit des Filmmaterials geprüft werden.

Die verwendeten Filme werden durch γ-Strahlung geschwärzt. Die Schwärzung S eines Filmes gehorcht in guter Näherung dem BUNSEN-ROSCOEschen Gesetz, nach welchem die Schwärzung proportional mit der Strahlungsintensität J und der Bestrahlungszeit t anwächst

$$S = c \cdot J \cdot t.$$

Die Schwärzung des Filmes steigt also proportional der verabfolgten Dosis D an:

$$S = c \cdot D,$$

wobei für die Berechnung der Dosis (vgl. Aufgabe 12.1.) gilt:

$$D = D_K \cdot \frac{N \cdot t}{a^2} \text{ (r)}.$$

Die Größe c hängt von der Empfindlichkeit des Filmes ab. Da die Schwärzung eines Filmes leicht auszumessen ist, kann D auf photographischem Wege ermittelt werden, wenn die Eichkurve $[S = f(D)]$ existiert.

Die Schwärzung S ist eine Größe, die für

$$\log \frac{I_0}{I_x}$$

eingeführt ist, wenn I_0 die durchgelassene Lichtintensität einer Quelle durch einen unbestrahlten Film und I_x diejenige durch einen bestrahlten Film bedeutet. (Es ist der dekadische Logarithmus zu nehmen!)

Die Schwärzung ist mit einem geeigneten Densitometer leicht zu ermitteln. Die Eichkurve $S = f(D)$ dient zur Ausmessung von Filmen gleicher Empfindlichkeit c mit unbekanntem D (Personenkontrolle).

12.2.3. Zubehör

1 Densitometer,
10 Filmkassetten,
12 unbelichtete Filme,
4 geschwärzte Filme mit dazugehörigem „Nullfilm“,
1 γ-Strahlpräparat (etwa 10 mc) auf einem Bestrahlungsbrett angeordnet,
1 Uhr oder Stoppuhr,
Entwickler,
Schnellfixierbad.

---

[1]) An unserem Institut werden bereits 100 mr/Woche als Toleranzdosis eingesetzt.

12.2.4. Arbeitsanleitung

Zehn Filme werden in Kassetten eingelegt und in verschiedenen Abständen von einem etwa 10 mc γ-Strahlpräparat auf einem Bestrahlungsbrett so eingesetzt, daß nach einer Bestrahlungszeit t die einzelnen Filme Dosen zwischen 0 und 0,5 r erhalten. (Berechnung nach $D = D_K \cdot \frac{N \cdot t}{a^2}$ (r) unter Beachtung der im Bestrahlungsbrett möglichen Abstände a.)

D_K = Dosiskonstante für den verwendeten Strahler,
N = Aktivität des Präparates (in mc),
t = Bestrahlungszeit (in h),
a = Abstand: Kassette — Präparat (in cm).

Nach der Bestrahlung werden die Filme mit einem unbestrahlten Film („Nullfilm") zusammen entwickelt. (Markierung nicht vergessen!) Nachdem die Filme getrocknet sind, werden sie im Densitometer ausgemessen, und S wird berechnet. Man erhält eine Eichkurve $S = f(D)$.

Jede Messung mit dem Densitometer ist etwa 5mal durchzuführen und der arithmetische Mittelwert zur Berechnung von S zu verwenden.

Die vom Assistenten erhaltenen, bereits geschwärzten, mit einem „Nullfilm" zusammen entwickelten Filme sind auszumessen. Man beurteile, ob diese von Mitarbeitern eine Woche lang getragenen Filme eine Überschreitung der Toleranzdosis anzeigen.

Anmerkung: Zu Schwärzungsmessungen können verschiedene Arten von Densitometer verwendet werden. Entweder man vergleicht mit einem Kompensationsgerät die Durchlässigkeit des unbelichteten Filmes unmittelbar mit der des belichteten und trägt den Kompensationsstrom direkt als Funktion der Dosis des bestrahlten Filmes auf, oder man bestimmt die Durchlässigkeit des unbelichteten Filmes und der belichteten Filme einzeln und nacheinander, berechnet $\log \frac{I_0}{I_x} = S$ und trägt die Schwärzung als Funktion der Dosis der bestrahlten Filme auf.

12.2.5. Beispiel

Zur Bestrahlung gelangten 10 Stück Dosis-3-Filme in Filmkassetten von Agfa-Wolfen. Als γ-Strahlenquelle wurde ein 10 mc Radiumpräparat verwendet.

Die Schwärzungsmessungen wurden mit einem Kompensations-Photometer ausgeführt. (Wir verwendeten hierzu ein Universalkolorimeter Modell UK VI, indem wir in das Gestell des linken Küvetteneinsatzes den unbestrahlten Film und in das Gestell des rechten Küvetteneinsatzes nacheinander die dazugehörigen exponierten Filme brachten.) Mit dem vorher justierten Gerät stellt man die entsprechenden Kompensationsströme fest und erhält eine Eichkurve, wie sie Abb. 73 wiedergibt.

Zur Bestimmung der Dosen der Personenkontrollfilme wurden diese wieder mit dem dazugehörigen Nullfilm im Kompensations-Photometer verglichen. Die Kompensationsströme wurden wieder an der Meßtrommelskala abgelesen und aus der Eichkurve die entsprechenden Dosiswerte entnommen.

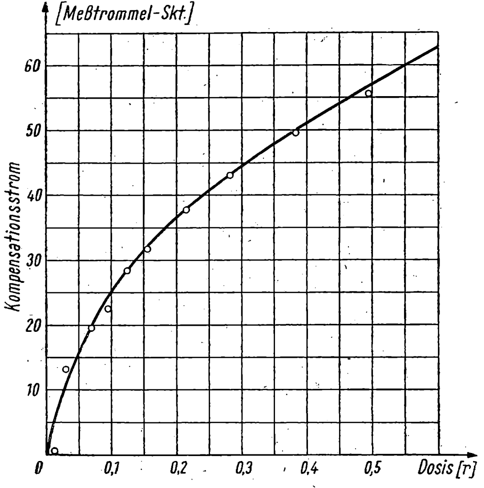


Abb. 73. Eichkurve zur Ausmessung der Filme

Wir erhielten für die 4 Filme folgende Werte:

a) 0,160 r,
b) 0,274 r,
c) 0,394 r,
d) 0,600 r.

Wenn die Filme 1 Woche täglich bei 8stündiger Arbeitszeit getragen wurden, erhielten die betreffenden Personen von der Toleranzdosis

a) 53%,
b) 91%,
c) 131%,
d) 200%.

In zwei Fällen wurde also die Toleranzdosis überschritten. (Eine tägliche Kontrolle mit Kondensatorkammern — wie sie an unserem Institut üblich ist — hätte die Überschreitung rechtzeitig angezeigt.)

Das oben angewendete Verfahren zur Dosismessung setzt voraus, daß die Schwärzung proportional mit der verabfolgten Dosis anwächst (Gl. S. 172).

Wir haben die Schwärzung nach dem oben angegebenen Verfahren für die verschiedenen Filme ermittelt (einseitige Benutzung unseres Densitometers) und in Abb. 74 als Funktion von der erhaltenen Dosis dargestellt. Man entnimmt der Kurve in Abb. 74 eine konstante Filmempfindlichkeit in dem gemessenen Bereich von $c = \frac{S}{D} = 0{,}96$ (r^{-1}) für Radium-γ-Strahlung.

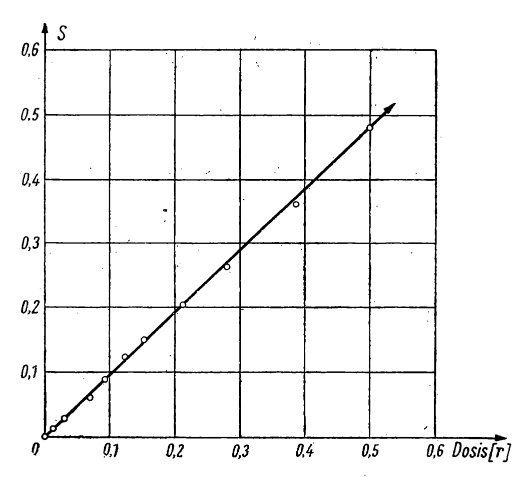


Abb. 74. Schwärzungskurve zur Ermittlung der Filmempfindlichkeit für Radium-γ-Strahlung

Literatur

[1] RAJEWSKY, B., Strahlendosis und Strahlenwirkung, Stuttgart 1956.
[2] RAJEWSKY, B., Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes, Karlsruhe 1957.
[3] SCHWIEGK, H., Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, Berlin 1953.
[4] GUSSEW, N. G., Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz, Berlin 1957.
[5] BOSCH, J., Atompraxis *3*, 355, 1957.
[6] WEISS, C. F., Radioaktive Standardpräparate, Berlin 1956.
[7] JAEGER, R. G., Atomenergie *3*, 21, 1958.
[8] BRUNNER, G., Atomenergie *3*, 137, 1958.
[9] GRAY, L. H., Proc. Cambr. Phil. Soc. *40*, 72, 1944.
[10] EHNERT, A., Zs. angewandte Phys. *5*, 24, 1953.
[11] FARMER, F. T., Proc. Phys. Soc. *54*, 435, 1942.
[12] EHNERT, A., und R. MÜHLESIN, Zs. angewandte Phys. *5*, 43, 1953.
[13] EFFEKT, J., und H. GAJEWSKI, Einführung in die technische Röntgenphotographie, Leipzig 1945.
[14] BECKER, K., Atompraxis, *4*, 168, 1958.
[15] BÖHLER, G., Kernenergie *1*, 440, 1958.
[16] BÖHLER, G., Kernenergie *1*, 1045, 1958.

13. GRUPPE

DOSISLEISTUNGSMESSUNGEN

Einführung [1]: Unter der Dosisleistung versteht man die durch ionisierende Strahlung entstehende Dosis je Zeiteinheit. Da die Dosis in Röntgen (r) angegeben wird, ergibt sich für die Einheit der Dosisleistung „Röntgen je Zeiteinheit“ (z. B. r/min). Die Dosisleistung ist somit ein Maß für die je Zeiteinheit und je cm^3 gebildete Anzahl von Ionenpaaren gemäß der Definition für das Röntgen. Ist die Dosisleistung an einer Stelle in einem bestimmten Abstand von der Strahlenquelle bekannt, so kann man die maximal zulässige Aufenthaltsdauer für eine Person berechnen, damit die Toleranzdosis gerade noch nicht überschritten wird. Zur Dosisleistungsmessung eignen sich im Prinzip alle Strahlungsmeßgeräte mit integrierender Anzeige für die je Zeiteinheit auftreffenden direkt oder indirekt ionisierenden Strahlenteilchen. Die Eichung der Meßskala erfolgt direkt in Röntgen je Zeiteinheit, wobei mehrere Meßbereiche vorteilhaft sind.

13.1 Aufgabe

Ermittlung der maximal zulässigen Aufenthaltsdauer in verschiedenen Abständen von einem Gammastrahlpräparat

13.1.1. Aufgabenstellung

Mit einem Dosisleistungsmesser ist die Dosisleistung in verschiedenen Abständen von einem γ-Strahlpräparat zu bestimmen. Die maximal zulässigen Aufenthaltsdauern für die betreffenden Abstände sind zu berechnen.

13.1.2. Grundlagen

Wie bereits in Aufgabe 12.1. behandelt, besteht zwischen der Strahlendosis D und der Zeit t die Beziehung

$$D = D_K \cdot \frac{N \cdot t}{a^2}\ (\mathrm{r}),$$

wobei N die Aktivität des Präparates in mc, a den Abstand vom Präparat mit der Dosiskonstanten D_K und t die Zeit in Stunden bedeutet.

Bekannt ist uns außerdem die höchstzulässige Dosis für eine mit Strahlung arbeitende Person von 300 mr je Woche oder bei 6 Arbeitstagen je Woche 50 mr je Arbeitstag. Das bedeutet also, daß die maximale Aufenthaltsdauer je Arbeitstag in Stunden, $t = T_{max}$, erreicht ist, sobald die Dosis $D = 50$ mr wird.

Hieraus ergibt sich für die maximale Aufenthaltsdauer eine Proportionalität zum Quadrat des Abstandes

$$T_{max} = k \cdot a^2.$$

13.1.3. Zubehör

1 Dosisleistungsmesser,
1 γ-Strahlpräparat mit bekannter Aktivität (etwa 10 mc) und bekannter Dosiskonstante.

13.1.4. Arbeitsanleitung

Ein geeichter Dosisleistungsmesser wird in verschiedene Abstände von einem γ-Strahlpräparat gebracht und die Dosisleistungen werden in r/h bzw. mr/h abgelesen.

Die maximalen Aufenthaltsdauern T_{max} (in h) je Arbeitstag können dann für die verschiedenen Abstände ermittelt werden. Die so erhaltenen Werte für T_{max} sind als Funktion vom Quadrat des Abstandes graphisch aufzutragen.

Zur *Kontrolle* sind die maximalen Aufenthaltsdauern für die verschiedenen Abstände nach der Beziehung $T_{max} = k \cdot a^2$ zu berechnen. Die Proportionalitätskonstante ist aus der Beziehung $D = D_K \cdot \frac{N \cdot t}{a^2}$ (r) zu ermitteln.

Die so berechneten Werte für T_{max} sind als Funktion vom Quadrat des Abstandes mit in die experimentell gewonnene Kurve einzuzeichnen.

13.1.5. Beispiel

Der Dosisleistungsmesser FH 40 H wurde in 10 verschiedene Abstände zwischen 15 cm und 90 cm von einem 10 mc Radiumpräparat gebracht, und Dosisleistungen zwischen 0,40 r/h und 0,012 r/h wurden abgelesen. Die maximalen Aufenthaltsdauern je Arbeitstag (höchstzulässige Dosis 50 mr) wurden für die einzelnen Abstände berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 75 graphisch dargestellt $[T_{max_{gem.}} = f(a^2)]$.

Zur direkten Berechnung der maximalen Aufenthaltsdauern $T_{max_{berechn.}}$ mußte nach der Gleichung oben für D die Größe k ermittelt werden,

$$k = \frac{D}{D_K \cdot N} = \frac{0{,}05}{8{,}4 \cdot 10} = 5{,}96 \cdot 10^{-4}.$$

Nach der Beziehung $T_{max} = k \cdot a^2$ wurden die maximalen Aufenthaltsdauern berechnet. Diese Werte sind mit in die Abb. 75 eingezeichnet.

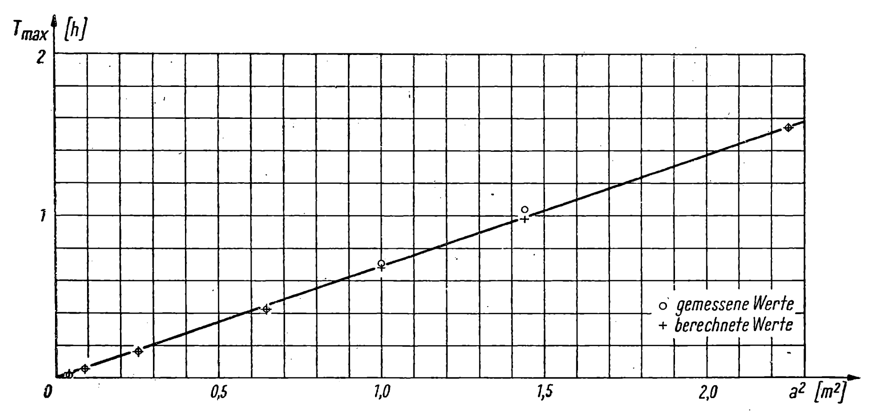


Abb. 75. Maximale Aufenthaltsdauer je Arbeitstag in Abhängigkeit vom Abstand a zwischen Person und einem 10 mg Radiumpräparat
[aufgetragen $T_{\max} = f(a^2)$]

13.2. Aufgabe

Abschirmung von Gammastrahlung durch Blei

13.2.1. Aufgabenstellung

Die zur Abschirmung der γ-Strahlung notwendige Schichtdicke von Blei ist für ein im bestimmten Abstand befindliches Präparat zu ermitteln (Gebrauch der Tabelle von Meyer-Schützmeister [2]).

13.2.2. Grundlagen [3], [4]

Um beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen keine Strahlenschädigungen zu erleiden, muß die Toleranzdosis unbedingt eingehalten werden. Auf jeden Fall muß immer mit der geringsten möglichen Aktivität gearbeitet werden, in den größtmöglichen Abstand von der radioaktiven Strahlenquelle gegangen werden und die Arbeitszeit so kurz wie möglich gehalten werden. Wird unter Einhaltung aller obengenannten Voraussetzungen die Toleranzdosis überschritten, so bleibt noch die Möglichkeit, Absorptionsschichten zwischen Präparat und Person einzuschieben. Die Wahl des Materials und der Schichtdicke richten sich dabei nach der Strahlenart, der Energie und der Aktivität des Präparates. Für γ-Strahlung sind schwerere Materialien (Eisen, Blei, Beton), für β-Strahlung (zur Verhütung der Bremsstrahlung) leichtere geeignet (Plexiglas, Kunststoff, Glas, Wasser).

Gamertsfelder [5] und Meyer-Schützmeister [2] haben Tabellen berechnet, nach welchen man bei gegebener Aktivität, Strahlenhärte, Arbeitszeit, Abstand vom Präparat, die notwendige Schichtdicke eines verwendeten Absorbermaterials leicht bestimmen kann. Tabelle S. 436 (Anhang) zeigt die nach Gamertsfelder von Meyer-Schützmeister umgerechnete Tabelle.

Die Abschirmdicken werden in cm für eine spezifische Dosisleistung von 50 mr je Tag bei γ-Strahlern mit 1 γ-Quant je Zerfallsakt erhalten.

Der Gebrauch der Tabelle wird in 13.2.4. beschrieben. MEYER-SCHÜTZMEISTER gibt noch eine Hilfstabelle, wie sie die Tabelle S. 437 (Anhang) zeigt, damit auch die Abschirmdicken bei Verwendung von γ-Strahlern mit mehr als 1 γ-Quant je Zerfallsakt und γ-Strahlern mit γ-Quanten von verschiedenen Energien leicht ermittelt werden können.

13.2.3. Zubehör

1 γ-Strahlenquelle,
verschiedene Bleischichten,
1 Dosisleistungsmesser.

13.2.4. Arbeitsanleitung

Unter Zuhilfenahme der Tabellen S. 436 u. S. 437 (Anhang) ist die Schichtdicke von Blei zu ermitteln, die zur sicheren Abschirmung notwendig ist, wenn Aktivität, Strahlenhärte, Arbeitszeit und Arbeitsabstand gegeben sind. Man geht dabei folgendermaßen vor:

Zutreffend für alle Ablesungen ist die Spalte, die dem höchsten Energiewert der γ-Quanten entspricht. In Absatz a) entspricht der Wert in dieser Spalte, bei Berücksichtigung der vorliegenden Aktivität — entsprechende Zeile nehmen —, der benötigten Dicke der Bleischutzwand in cm bei 1 m Luftabstand. Die Zahl soll hier a_1 sein. Entspricht der vorliegende Abstand einer kleineren oder größeren Entfernung als 1 m, so muß man, wieder in derselben Spalte bleibend, noch eine Schichtdicke addieren oder subtrahieren. Diesen Wert b_1 entnimmt man dem Absatz b) der Tabelle, indem man in die für die Entfernung gültige Zeile hineingeht.

Liegt nicht eine 8stündige Arbeitszeit, sondern eine kürzere oder auch längere vor, so ist ein weiterer Betrag von der Abschirmdicke abzuziehen oder zu addieren. Diesen Wert c_1 entnimmt man wieder, in derselben Spalte bleibend, der entsprechenden Zeile.

Will man schließlich ein anderes Absorbermaterial als Blei verwenden, so muß man die bisher erhaltene Schichtdicke mit einem Faktor d_1 multiplizieren, den man dem Absatz d) entnimmt. Die endgültige Schichtdicke x in cm ergibt sich somit aus den abgelesenen Zahlenwerten nach

$$x = (a_1 \pm b_1 \pm c_1)\, d_1 .$$

Senden die γ-strahlenden Isotope γ-Quanten mit verschiedenen Energien aus und ist die Wahrscheinlichkeit je Zerfallsakt für die Emission eines γ-Quants einer bestimmten Energie bekannt, so kann auch bei komplexen γ-Spektren die Tabelle angewendet werden. In der Hilfstabelle von MEYER-SCHÜTZMEISTER sind in Spalte 3 effektive γ-Energien angegeben. Mit dem in Spalte 4 angegebenen Faktor muß die vorgegebene Aktivität vor Gebrauch der Tabelle 1 multipliziert werden. Dieser Faktor trägt der mittleren Zahl der γ-Quanten je Zerfallsakt Rechnung.

Ist nach der Gebrauchsanweisung der Tabellen die Schichtdicke x für einen gegebenen Fall ermittelt, so kontrolliere man das Ergebnis experimentell. Man gehe mit einem Dosisleistungsmesser in den vorgegebenen Abstand vom γ-Strahlpräparat, nachdem man die oben ermittelte Bleiabsorptionsschicht vor das Präparat gebracht hat. Der Dosisleistungsmesser darf bei 8 stündiger Arbeitszeit höchstens einen Wert von 6,25 mr/h anzeigen!

13.2.5. Beispiel

Unsere Aufgabe lautete: Wie groß muß die Absorberdicke von Blei bei Verwendung eines 10 mc Radiumpräparates in einem Arbeitsabstand von 50 cm sein, um die spezifische Dosisleistung von 50 mr je Tag nicht zu überschreiten?

Der Hilfstabelle von MEYER-SCHÜTZMEISTER entnimmt man für ^{226}Ra eine effektive γ-Energie von rund 2 MeV und einen Multiplikationsfaktor 1 für die Aktivität.

Nach Anwendung der Tabelle, wie in 13.2.4. beschrieben, erhält man für die notwendige Abschirmdicke Pb

$$x = (+0{,}76 + 2{,}76 + 0)\ 1\,\text{cm} = \underline{3{,}52\ \text{cm}}.$$

Die Kontrolle mit einem Dosisleistungsmesser bestätigte die Richtigkeit des Wertes für die Bleischichtdicke.

Literatur

[1] WEISS, C. F., Radioaktive Standardpräparate, Berlin 1956.
[2] MEYER-SCHÜTZMEISTER, L., Naturw. *37*, 501, 1950.
[3] SCHWIEGK, H., Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, Berlin 1953.
[4] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957.
[5] GAMERTSFELDER, C. C., Nucleonics-October, 44, 1948.

14. GRUPPE

VERSEUCHUNGSMESSUNGEN

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12]: Beim Umgang mit offenen radioaktiven Präparaten besteht eine erhöhte Strahlengefahr. Radioaktive Lösung kann verspritzen, radioaktive Substanz als Gas, Dampf oder Staub entweichen, Zimmerluft kann hierdurch radioaktiv werden, die Kleidung und Körperteile (z. B. Hände) radioaktiv verunreinigt, und am Arbeitsplatz können neue Strahlenquellen entstehen.

Jede radioaktive Verunreinigung muß verhindert oder, wenn dies nicht vollständig möglich ist, so niedrig wie möglich gehalten werden. Die Toleranzdosis für äußere Einstrahlung, die maximal zulässige Konzentration der Atemluft, die maximal zulässigen Mengen bei Inkorporation für die verschiedenen Isotope dürfen nicht überschritten werden.

In der Luft beträgt die maximal zulässige Konzentration bei gemischter Verunreinigung $10^{-9}\,\mu c/cm^3$, für Wasser werden $10^{-7}\,\mu c/cm^3$ für Inkorporation angegeben. Verunreinigung von Arbeitsgeräten, Arbeitstischen, Fußboden usw. erfordern eine ständige Kontrolle und gegebenenfalls Säuberung, „Entseuchung". Hierzu ist im Handel eine große Anzahl von Kontrollgeräten erschienen. Einige zeigen nicht nur die Verunreinigung als solche an, sondern sind geeignet, qualitative und quantitative Angaben über die Strahlung zu machen.

14.1 Aufgabe

Prüfung von Arbeitstischauflagen auf radioaktive Verseuchung

14.1.1. Aufgabenstellung

Arbeitstischauflagen sind auf eine eventuelle radioaktive Verseuchung hin zu prüfen. Die verseuchten Stellen sind zu lokalisieren, und die Strahlenart ist zu ermitteln. Ein maßstabgetreues Bild, unter Angabe der radioaktiven Stellen (Zentren) und Strahlenart (β oder γ), ist herzustellen.

14.1.2. Grundlagen

Zur Verseuchungsprüfung von Arbeitstischen eignen sich Zählrohre oder Szintillationszähler. Ist von vornherein eine Verseuchung durch α-Strahler

ausgeschlossen, so braucht man nur die Tischplatte mit einem für β- und γ-Strahlung geeigneten Zählrohr (oder Satz von Zählrohren, parallel geschaltet) oder Szintillationskopf abzutasten. Zeigt das verwendete Meßinstrument beim Überstreichen des Arbeitstisches eine Zählrate an, die sich über den Nullwert erhebt, so ist nur noch zu prüfen, welche Strahlenart vorliegt. Dies kann durch Absorptionsmessungen leicht festgestellt werden (Grundlagen über Absorptionsmessungen von α-, β- und γ-Strahlung sind in den Aufgaben 3.1., 4.3., 9.3. gegeben).

Besteht auch noch die Möglichkeit einer α-Verseuchung, so muß dies noch mit einem auf α-Strahlung ansprechenden Zähler geprüft werden. Hierzu eignet sich am besten ein α-Szintillationszähler (z. B. ZnS-Ag-Leuchtstoff, siehe Aufgabe 9.3.).

14.1.3. Zubehör

3 Arbeitstischauflagen,
1 Absorberblech aus Aluminium,
1 Strahlennachweisgerät mit verschiedenen Meßbereichen.

14.1.4. Arbeitsanleitung

Benötigt wird zu diesem Versuch ein Strahlennachweisgerät, welches z. B. mit Zählrohren, die auch β-strahlempfindlich sind, ausgestattet ist. Der Zählkopf (Detektor = Zählrohr oder auch Szintillationszähler) wird an die erforderliche Hochspannung gelegt, der vom Gerät registrierte Untergrund (Nullwert) festgestellt und dann sehr vorsichtig die zu untersuchende Fläche systematisch überstrichen. (Vorsicht! damit nicht etwa Substanz am Zählkopf haftenbleibt!) Je nach der Wahl des verwendeten Kontrollmeßgerätes gibt bei Integrationsmessungen der maximale Zeigerausschlag, bei Impulszählung (Zählwerk, Kopfhörer, Lautsprecheranzeige) die höchste Impulszahl das Zentrum der Verseuchungsstelle an.

Durch Einschieben eines Aluminiumabsorbers zwischen Auflage und Meßkopf kann festgestellt werden, ob die radioaktive Verseuchung an den einzelnen Stellen von einem reinen β-Strahler oder einem auch γ-strahlenden Isotop herrührt.

Als „verseucht" gelten die Stellen, die im Gerät den 1,5fachen Wert des Untergrundes anzeigen.

Von der Arbeitsauflage ist ein maßstabgetreues Bild auf Millimeterpapier zu zeichnen, in welchem die verseuchten Stellen (Zentren) anzugeben sind (Angabe ob β- oder γ-Strahler).

Mit welcher Genauigkeit sind die von Ihnen gemachten Angaben zu werten?

Was würden Sie tun, wenn auf Ihrem Arbeitsplatz eine solche Verseuchung festgestellt wird?

14.1.5. Beispiel

Verwendet wurde hierzu eine Arbeitstischauflage aus Kunststoff. Die verseuchten Stellen wurden speziell für den Praktikumsversuch eingearbeitet;

verwendet wurden die Isotope ^{60}Co und ^{204}Tl. Als Strahlennachweisgerät wurde das Universalradiameter vom Typ „ТИСС“ mit dem auch β-strahlempfindlichen Meßkopf verwendet. Das Gerät arbeitet integrierend und verfügt über verschiedene Meßbereiche. An Stellen maximalen Zeigerausschlages befindet sich das Verseuchungszentrum genau unter der auf der Rückseite des Meßkopfes markierten Stelle. Als Aluminiumabsorber wurde eine Platte von 1 mm Dicke gewählt.

In Abb. 76 ist das Ergebnis der Kontrollmessung einer Arbeitstischauflage dargestellt. Angegeben sind die Zentren der Verseuchungsstellen und die Strahlenarten (β- oder γ-Strahler).

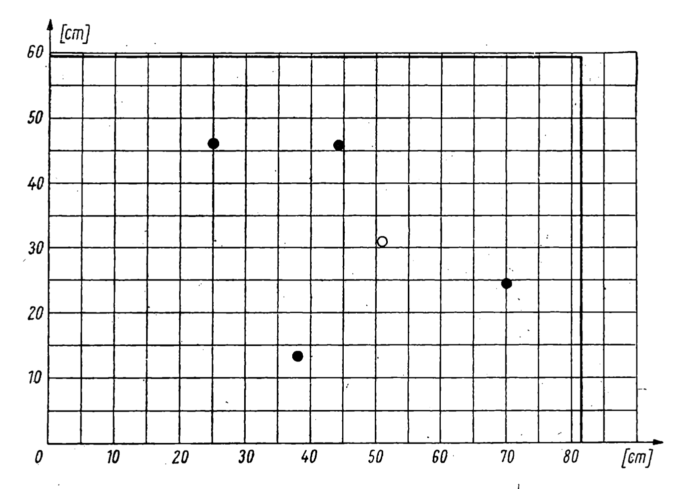


Abb. 76. Ergebnis der Prüfung einer Arbeitstischauflage (maßstabstreu)

● Zentren von Verseuchungsstellen mit β- und γ-Strahlung (^{60}Co), ○ Zentrum einer Verseuchungsstelle zeigt nur β-Strahlung (^{204}Tl)

Literatur

[1] RAJEWSKY, B., Strahlendosis und Strahlenwirkung, Stuttgart 1956.
[2] SCHWIEGK, H., Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, Berlin 1953.
[3] GUSSEW, N. G., Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz, Berlin 1957.
[4] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957.
[5] BOSCH, J., Atompraxis *3*, 355, 1957.
[6] WAECHTER, G., Atompraxis *3*, 358, 1957.
[7] NEUWIRTH, R., Atompraxis *3*, 372, 1957.
[8] HARDER, D., und H. KÜHN, Atompraxis *3*, 426, 1957.
[9] DREIHELLER, H., und E. H. GRAUL, Atompraxis *4*, 52, 1958.
[10] DREIHELLER, H., und E. H. GRAUL, Atompraxis *4*, 177, 1958.
[11] KUNZE, P., und H. MITTENZWEI, Kernenergie *1*, 337, 1958.
[12] GORODINSKIJ, S. M., und V. L. SCERBAKOV, Kernenergie *1*, 513, 1958.

V. KAPITEL: ANWENDUNGSBEISPIELE AUS DER TECHNIK UND INDUSTRIE

15. GRUPPE

MESSUNG DÜNNER SCHICHTEN DURCH ABSORPTIONS- UND RÜCKSTREU-MESSUNGEN MIT BETASTRAHLERN

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6]: Von den Aufgaben in Gruppe 4 und in Gruppe 10 her ist uns das Verhalten von β-Strahlen beim Durchgang durch Materie bekannt. Die β-Teilchen treten beim Durchgang durch Materie in Wechselwirkung mit dieser und werden dabei, je nach ihrer Geschwindigkeit (Energie), der Art und Schichtdicke des Materials entsprechend, mehr oder weniger stark abgebremst, absorbiert oder gestreut. Die Absorption und Rückstreuung von β-Teilchen können ausgenutzt werden, um die Dicke von verhältnismäßig dünnen Schichten auszumessen oder zu kontrollieren. (Für sehr dünne Folien verwendet man α-Strahlen — siehe Aufgabe 9.3.; für dickere Schichten γ-Strahlung — siehe Aufgabengruppe 16.)

Bestimmt man die Strahlungsintensität, die durch die auszumessende Schicht noch hindurchgelangt, ohne absorbiert zu werden, so wird die Methode auch Durchstrahlungsmethode oder Absorptionsmethode genannt. Wird die Schichtdicke durch Messung der vom Material zurückgestreuten β-Teilchen bestimmt, so ist dieses die Reflexions- oder Rückstreumethode. Im Falle der Absorptionsmessungen wird man β-Strahler mit gutem Absorptionsvermögen wählen; allerdings darf die Absorption auch nicht so stark sein, daß die restliche registrierte Teilchenzahl sehr klein wird und demzufolge besonders starke radioaktive Präparate eingesetzt werden müssen. Die Rückstreumethode wird immer dann verwendet, wenn die Absorptionsmethode versagt; z. B. ist es mitunter nicht möglich, die fragliche Schicht *zwischen* Strahlenquelle und Zählrohr zu bringen.

Schichtdickenbestimmungen durch Strahlungsmessungen haben Vorteile: Man kann große Flächen leicht kontrollieren, schnell laufende Kontrollen durchführen (z. B. beim Walzen von Folien usw.); die auszumessenden Schichten brauchen nicht berührt zu werden.

Die Meßanordnungen sind für beide Methoden verhältnismäßig einfach. Die Messung der Strahlung kann mit einem Zählrohr, mit einer Ionisationskammer oder mit einem Szintillationszähler erfolgen. Oft wird auch mit zwei Ionisationskammern, zwei Präparaten und Kompensationsanordnung gearbeitet, besonders dann, wenn es sich um dünne Folien handelt. Die Anordnung hat den Vorteil, daß Temperaturänderungen und somit Veränderungen der Luftdichte nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

BRODA und SCHÖNFELD [1], HART und KARSTENS [2] und andere geben Zusammenstellungen von β-Strahlern, die sich für die Bestimmung von Schichtdicken gut eignen.

Die Absorption von β-Strahlen irgendeines Radioelementes ist näherungsweise für alle Stoffe gleich, wenn man die Schichtdicke durch die Masse der Probe je Flächeneinheit ausdrückt, wie dies auch in der Tabelle 17 getan wurde.

Tabelle 17: Radioelemente zur Bestimmung von dünnen Schichtdicken

Radioelement	Halbwertzeit	max. Energie der β-Strahlen (MeV)	Reichweite in Al (mg/cm²)	ungefährer Anwendungsbereich (mg/cm²)
^{14}C	$5{,}6 \cdot 10^3$	0,15	25	0,3— 8
^{35}S	87 d	0,17	31	0,3— 8
^{147}Pm	2,6 a	0,23	53	0,8— 20
^{45}Ca	163 d	0,26	65	0,8— 20
^{137}Cs	27 a	0,52	183	2 — 80
^{204}Tl	3,6 a	0,76	301	3 — 150
^{90}Sr, ^{90}Y	27,7 a	2,26	~ 1100	5 — 600
^{144}Ce, ^{144}Pr	285 d	3,01	~ 1500	8 — 800
^{106}Ru, ^{106}Rh	1,0 a	3,53	~ 1700	10 —1000

In der Praxis werden vor allen Dingen die reinen β-Strahler ^{204}Tl und ^{90}Sr, ^{90}Y verwendet. Die erforderlichen Aktivitäten liegen bei einigen Millicurie.

In den folgenden Aufgaben werden einige Beispiele der Dickenmessung nach der Durchstrahlungsmethode und nach der Rückstreumethode gegeben. Zur Strahlungsmessung wird in den folgenden Beispielen eine Szintillationsanordnung, möglichst mit integrierender Anzeige, vorgeschlagen.

15.1. Aufgabe

Bestimmung der Dicke von dünnen Aluminiumschichten nach der Durchstrahlungsmethode mit Betastrahlen

15.1.1. Aufgabenstellung

Zwischen den β-Strahler (ausgeblendeter Strahl) und den Szintillationskopf (Anthracenkristall) sind verschiedene Aluminiumschichten bekannter Dicke einzuschieben, und die Strahlungsintensität (integrierende Anzeige) ist als Funktion der Schichtdicke zu bestimmen. Eine Eichkurve ist zu zeichnen. Die Schichtdicke von einigen unbekannten Aluminiumfolien ist auszumessen.

15.1.2. Grundlagen

Die Grundlagen zu dieser Aufgabe sind uns bereits von den Aufgaben 4.3. und 10.4. bekannt. Führt man die Messungen integrierend mit einer Szintillationsanordnung durch, so eignet sich z. B. für β-Strahlung gut Anthracen als Leuchtstoff (siehe Aufgabe 8.2.).

15.1.3. Zubehör

1 Hochspannungsgerät,
1 Multiflexgalvanometer,
1 Photosekundärelektronenvervielfacher,
1 Anthracenleuchtschirm in Fassung,
1 β-Strahlpräparat (z. B. 0,5 mc ^{204}Tl),
1 Satz Aluminiumabsorber bekannter Dicken (etwa 10 μ bis 300 μ),
mehrere dünne Aluminiumschichten unbekannter Dicke.

15.1.4. Arbeitsanleitung

Um Absorptionsmessungen durchzuführen, muß die zu messende Schicht S zwischen das ^{204}Tl-Präparat und die Szintillationsanordnung Sz geschoben werden (Abb. 77). Es ist darauf zu achten, daß keine Streustrahlung zusätzlich auf den Anthracenleuchtstoffkristall A gelangt und daß Präparat und Szintillationskristall möglichst senkrecht übereinander angebracht sind (maximale Teilchenzahl). Der Szintillationszähler ist zur integrierenden Messung geschaltet, so daß der Ausschlag im Skalengalvanometer ein Maß für die die Schicht S durchdringende Strahlung und somit eine Funktion der Schichtdicke ist. Bei Benutzung eines Skalengalvanometers mit mehreren Meßbereichen muß dieses zunächst auf den unempfindlichsten Meßbereich eingestellt werden; erst wenn dieser nicht ausreicht, darf auf den empfindlicheren eingestellt werden.

Die Eichkurve für Aluminium ist aufzunehmen und zu zeichnen (Skt. = f [Schichtdicke]). Die Dicken von unbekannten Aluminiumschichten sind anhand der Eichkurve zu bestimmen.

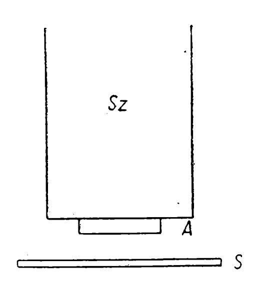




Abb. 77. Meßanordnung zur Bestimmung von dünnen Schichten nach der Durchstrahlungsmethode mit β-Strahlen

15.1.5. Beispiel

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem 0,5 mc ^{204}Tl-Präparat und einer integrierend geschalteten PSEV-Anordnung (PSEV vom Typ ФЭУ 19 M) durchgeführt. Als Szintillator wurde ein Anthracenkristall verwendet. Ohne Absorber zeigte das Galvanometer einen Ausschlag von 99 Skt. Die Eichkurve wurde mit Aluminiumabsorbern zwischen 10 μ und 330 μ aufgenommen.

Abb. 78 zeigt die erhaltene Eichkurve in Skt. als Funktion der Schichtdicke Aluminium in μ.

Eine Aluminiumfolie unbekannter Dicke ergab in der gleichen Anordnung einen Galvanometerausschlag von 81 Skt. Man entnimmt der Eichkurve in Abb. 78 eine Schichtdicke von 50 μ.

Die Ablesegenauigkeit am Galvanometer betrug $\pm 1\%$; hieraus ergibt sich aus der Eichkurve ein Dickenmeßfehler für 50 μ von $\pm 10\%$.

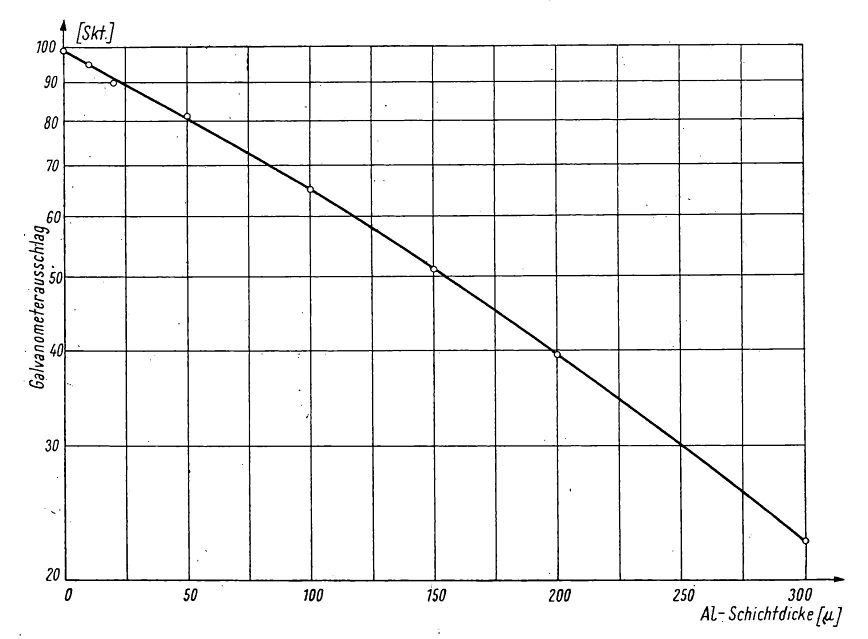


Abb. 78. Eichkurve zur Messung dünner Aluminiumschichten nach der Durchstrahlungsmethode mit ^{204}Tl-β-Strahlung

15.2. Aufgabe

Bestimmung der Dicke von dünnen Aluminiumschichten (ohne Unterlage) nach der Rückstreumethode

15.2.1. Aufgabenstellung

Mit einer Reihe von Aluminiumschichten verschiedener, jedoch bekannter Dicke sind Rückstreumessungen durchzuführen; die Eichkurve ist zu zeichnen. Unbekannte Aluminiumschichten sind auszumessen.

15.2.2. Grundlagen

Wie uns schon durch die Aufgaben 4.2. und 10.3. bekannt, erfolgt eine Rückstreuung von β-Strahlung, wenn diese auf Material auftrifft (bis zu

einem gewissen Grade entsteht sogar Röntgenstrahlung, die sich ebenfalls in rückwärtiger Richtung anzeigen läßt). Da die Intensität der zurückgestreuten β-Strahlung eines Isotopes für ein und dasselbe Material nur noch von der Schichtdicke abhängt, kann der Rückstreueffekt zu Dickenbestimmungen verwendet werden. Voraussetzung ist allerdings, daß die Schichten nicht zu dünn sind (für sehr dünne Schichten ist die Rückstreuung vernachlässigbar klein) und daß die Schichtdicken nicht in einem Gebiet der Sättigungsrückstreuung liegen. Der Dickenbereich, in dem die Rückstreumethode mit β-Strahlung anwendbar ist, beträgt nur etwa ein Viertel von dem der Durchstrahlungsmethoden. So können z. B. mit Thallium-204 nur Schichtdicken bis zu etwa 30 mg/cm² ausgemessen werden. Auch die Empfindlichkeit dieser Methode ist gegenüber der Durchstrahlungsmethode geringer. Sie bietet jedoch in vielen Fällen insofern Vorteile, als daß sie auch u. a. anzuwenden ist, wenn die auszumessende Schicht sich auf einer Unterlage befindet (siehe Aufgabe 15.3.) und daher nicht von beiden Seiten zugänglich ist.

15.2.3. Zubehör

1 Szintillationszähleranordnung (integrierend geschaltet mit Anthracenkristall),
1 ^{204}Tl-Präparat (etwa 0,5 mc),
1 Satz dünne Aluminiumschichten bekannter Dicke.

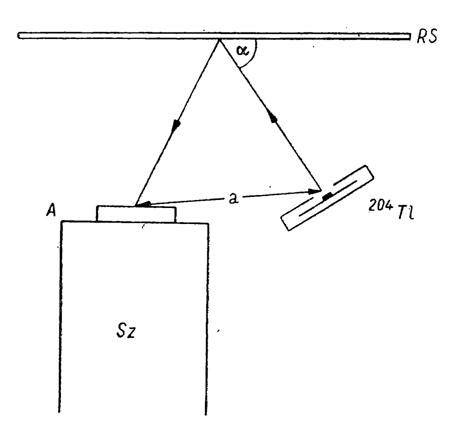


Abb. 79. Meßanordnung zur Bestimmung von dünnen Schichten nach der Rückstreumethode von β-Strahlen

15.2.4. Arbeitsanleitung

Zur Rückstreumessung müssen β-Strahlpräparat und Strahlungsempfänger auf die gleiche Seite des streuenden Materials gebracht werden. Die Anordnung muß dabei so gewählt werden, daß direkte Strahlung nicht in den Szintillationskopf gelangen kann, von den gestreuten Strahlen möglichst viele den Empfänger erreichen und daß in der nächsten Umgebung keine anderen Materialien zu Streuprozessen führen, die das Ergebnis verfälschen können. Es ist für diese Messung am zweckmäßigsten, wenn die Anordnung, wie in Abb. 79 angedeutet, aufgebaut wird (streuendes Material RS oben!). Für welchen Winkel α und Abstand a der Abb. 79 die registrierte Strahlungsintensität den größten Wert erreicht, muß zu Beginn der Messung experimentell erprobt werden (maximale Teilchenzahl für optimale Anordnung Präparat, Szintillationskristall, Streuschicht). Zunächst ist wieder eine Eich-

kurve für Aluminium aufzunehmen (Skt. = f [Schichtdicke]) und im Anschluß daran die Schichtdicke einiger unbekannter Aluminiumfolien zu ermitteln.

15.2.5. Beispiel

Die Messungen wurden mit einem 0,5 mc ^{204}Tl-Präparat und demselben integrierend geschalteten Szintillationszähler, wie in 15.1.5., durchgeführt. Szintillationszähler, β-Strahlpräparat und Rückstreufolie befanden sich in optimaler Anordnung. Als Rückstreuschichten wurden dieselben Aluminiumschichten verwendet wie in Aufgabe 15.1. Das Skalengalvanometer war 10fach empfindlicher eingestellt als in 15.1.5.

In Abb. 80 ist die Eichkurve graphisch dargestellt.

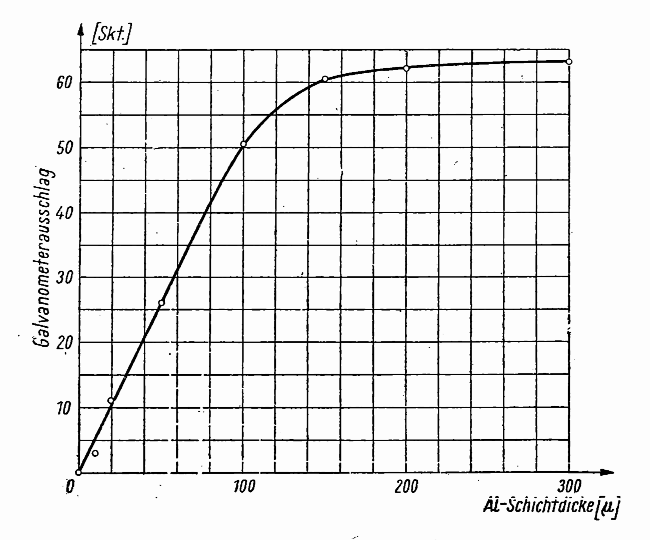


Abb. 80. Eichkurve zur Messung dünner Aluminiumschichten nach der Rückstreumethode mit ^{204}Tl-β-Strahlung

Eine unbekannte Aluminiumschicht ergab $27 \pm 0{,}5$ [Skt.] Ausschlag am Galvanometer. Man entnimmt der Eichkurve eine Schichtdicke von

$$\underline{52 \pm 2\,[\mu]}.$$

Die Abb. 80 zeigt deutlich, daß diese Methode nur für Aluminiumfolien zwischen 0 und etwa $100\,\mu$ gut anwendbar ist.

15.3. Aufgabe

Rückstreumessungen zur Materialbestimmung

15.3.1. Aufgabenstellung

Der Zusammenhang zwischen Rückstreueffekt und Ordnungszahl des streuenden Materials ist experimentell zu ermitteln und anhand der Eichkurve die Ordnungszahl (bzw. effektive Ordnungszahl) eines unbekannten Materials zu bestimmen.

15.3.2. Grundlagen

Von den Aufgaben 4.2., 10.3. und 15.2. her ist uns bekannt, daß die Rückstreuung für ein bestimmtes Material mit zunehmender Schichtdicke ansteigt, dann jedoch einem Sättigungswert zustrebt. Die Schichtdicke, bei welcher der Sättigungswert des Rückstreufaktors erreicht ist, wird Sättigungsrückstreudicke genannt. Bestimmt man nun nacheinander für Streuschichten aus verschiedenem Material mit verschiedener (effektiver) Ordnungszahl (Schichtdicke = Sättigungsrückstreudicke) die Intensität der zurückgestreuten Strahlen, so steigt diese mit der Ordnungszahl (genauer gesagt mit $\sqrt{Z}$) an. Man kann daher die Rückstreuung zur ungefähren Bestimmung der Ordnungszahl, und daher auch des Atomgewichts, ausnutzen. Ebenso kann man die Zusammensetzung von zweikomponentigen Mischungen ermitteln oder auch Konzentrationsbestimmungen von Stoffen hoher Ordnungszahl in Lösungen durchführen. Zu erwähnen sei noch, daß die Energie der zurückgestreuten Strahlung mit zunehmender Ordnungszahl des streuenden Materials ansteigt und daß auch hierdurch Schlüsse auf die Zusammensetzung des Materials gezogen werden können.

15.3.3. Zubehör

1 Szintillationszählanordnung (integrierend geschaltet wie in Aufgabe 15.1.) mit Anthracenkristall,
1 β-Strahlpräparat (z. B. ^{204}Tl; etwa 0,5 mc),
Rückstreuschichten aus bekannten Materialien mit verschiedener Ordnungszahl (Schichten, die mindestens die Sättigungsrückstreudicke haben),
1 Schicht aus unbekanntem Material.

15.3.4. Arbeitsanleitung

Nachdem für die Anordnung Präparat, Szintillationskopf, Rückstreuschicht wieder die optimale Lage gefunden wurde (am besten wieder Streuschicht oben wie in Aufgabe 15.2.), ist die Rückstreuung für Schichten aus verschiedenen Materialien zu messen und die Funktion zwischen der Rückstreuung und der Ordnungszahl des Materials graphisch zu ermitteln. Die Ordnungszahl eines unbekannten Materials ist nach der Rückstreumessung aus der Eichkurve abzulesen.

15.3.5. Beispiel

Es wurde mit derselben Anordnung wie in Beispiel 15.2.5. gearbeitet.

Als Rückstreuschichten wurden Platten aus Aluminium ($Z = 13$), Nickel ($Z = 28$), Cu ($Z = 29$), Silber ($Z = 47$), Blei ($Z = 82$) verwendet.

In Abb. 81 ist die Intensität der zurückgestreuten Strahlung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z aufgetragen.

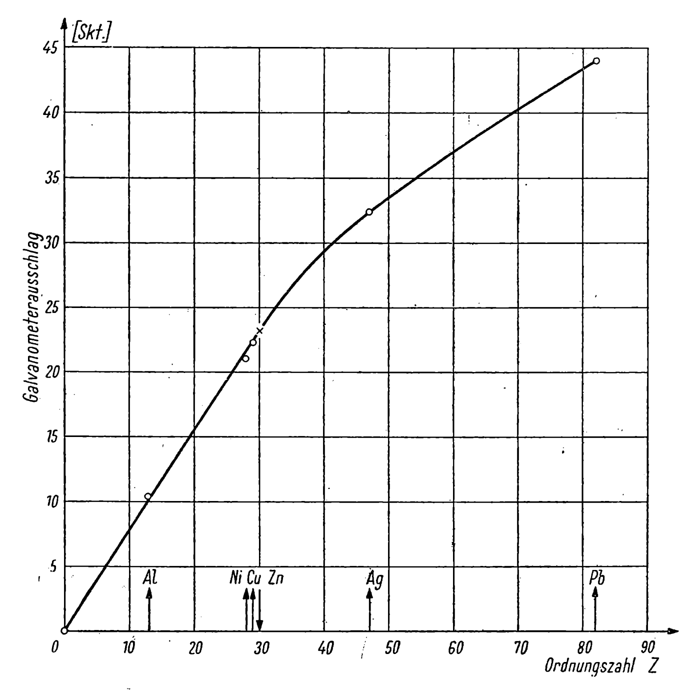


Abb. 81. Intensität der zurückgestreuten ^{204}Tl-β-Strahlung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z des streuenden Materials (Schichtdicke $\geqq$ Sättigungsrückstreudicke)

Eine Platte aus unbekanntem Material ergab einen Galvanometerausschlag von 23 Skt. Man entnimmt der Eichkurve ein $Z = 30$. Es handelt sich also hier um eine Zinkplatte.

Anmerkung: Man kann natürlich auch hier wie z. B. in Aufgabe 4.2. $\sqrt{Z}$ statt Z auftragen und somit gleichzeitig die $\sqrt{Z}$-Abhängigkeit prüfen.

15.4. Aufgabe

Bestimmung der Dicke von dünnen Aluminiumschichten auf dicker Bleiunterlage nach der Rückstreumethode

15.4.1. Aufgabenstellung

Mit einer Reihe von Aluminiumschichten verschiedener, jedoch bekannter Dicke, die sich auf einer Bleiunterlage befinden, sind Rückstreumessungen durchzuführen. Die Eichkurve ist zu zeichnen. Unbekannte, auf Bleiunterlage befindliche Aluminiumschichten sind auszumessen.

15.4.2. Grundlagen

Es ist nicht möglich, an die auszumessende Schicht von beiden Seiten heranzukommen, wenn sich diese z. B. auf einer Unterlage aus einem anderen Material befindet. In diesen Fällen kann die Dickenbestimmung ebenfalls durch Rückstreumessungen erfolgen, vorausgesetzt, daß die Dicke der Unterlage größer als die Sättigungsrückstreudicke ist und die Ordnungszahl des Materials der Unterlage hinreichend von der Ordnungszahl des Materials der zu untersuchenden dünnen Schicht abweicht. Es spielt dabei keine Rolle, welches Material die höhere Ordnungszahl und welches die niedrigere hat. Wir wählen in dieser Aufgabe als Unterlage ein Material von höherer Ordnungszahl (Blei). Die Abhängigkeit der Rückstreuung von der Ordnungszahl ist uns von den Aufgaben 4.2., 10.3. und 15.3. bekannt. Bringt man daher auf eine Bleiunterlage ($Z = 82$; Sättigungsdicke) eine Aluminiumschicht ($Z = 13$), so wird diese Aluminiumschicht, je nach ihrer Dicke, die Rückstreuung an der Bleiunterlage verändern. Schließlich wird die Aluminiumschicht so dick, daß nur noch die Rückstreuung im Aluminium wirksam wird. Da der Rückstreueffekt mit wachsender Ordnungszahl zunimmt, wird also die Intensität der zurückgestreuten Strahlen mit Zunahme der Dicke der Aluminiumschicht abnehmen, bis schließlich nur noch der zur Sättigungsrückstreudicke des Aluminiums gehörende Rückstreuwert gemessen wird. Liegt der umgekehrte Fall vor, daß z. B. dünne Bleischichten auf einer dicken Aluminiumunterlage aufgebracht sind, so ist mit einer Zunahme des Rückstreueffektes mit wachsender Dicke der Bleischicht zu rechnen. Es ist nun auch verständlich, daß diese Methode um so empfindlicher ist, je größer der Unterschied in den Ordnungszahlen beider Materialien ist.

15.4.3. Zubehör

1 Szintillationszählanordnung (integrierend geschaltet) mit Anthracenkristall,
1 β-Strahlpräparat (z. B. ^{204}Tl; etwa 0,5 mc),
1 Rückstreuschichtunterlage aus Blei,
1 Satz dünne Aluminiumschichten bekannter Dicken.

15.4.4. Arbeitsanleitung

Es wird wieder die für Rückstreumessungen optimale Anordnung von Szintillationskopf, β-Strahlpräparat und Rückstreuschicht aufgebaut (am besten wie in Aufgabe 15.2.). Sodann wird die Intensität der zurückgestreuten Strahlen der reinen Bleiunterlage bestimmt und der Intensitätsverlauf mit Zunahme der Dicke aufgebrachter Aluminiumschichten verfolgt. Hieraus kann eine Eichkurve ermittelt werden. Schließlich ist noch eine Aluminiumschicht unbekannter Dicke (auf einer Bleiunterlage) unter Verwendung der Eichkurve zu bestimmen.

Nach dem gleichen Verfahren kann die Dicke von verschiedenen Materialien auf verschiedenen geeigneten Unterlagen ausgemessen werden.

Frage: Welches Material wäre als Unterlage für Rückstreumessungen an Zinkschichten zur Dickenbestimmung günstig?

Frage: Wie verändert sich die Rückstreuung an Blei- oder Aluminiumunterlagen durch Aufbringen dünner Kupferschichten?

15.4.5. Beispiel

Zunächst wurde die Rückstreuung der ^{204}Tl-β-Strahlung an der Bleiunterlage mit der Meßanordnung von 15.2. und 15.3. gemessen. Das Skalen-

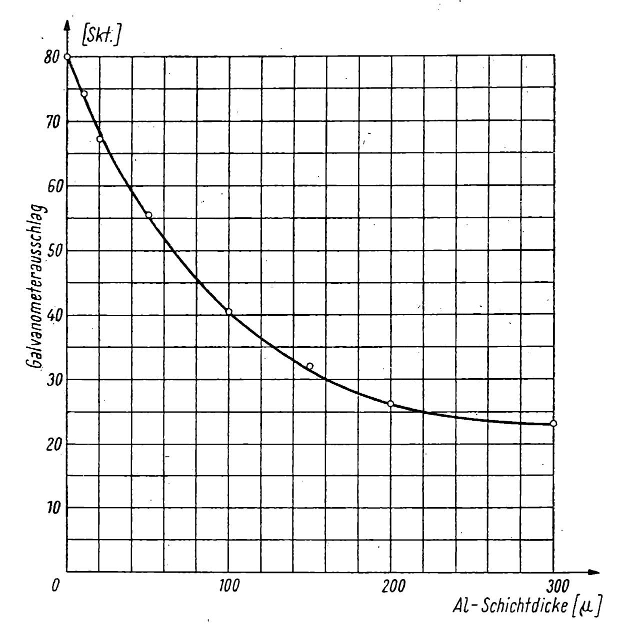


Abb. 82. Eichkurve zur Messung dünner Aluminiumschichten auf Bleiunterlage nach der Rückstreumethode mit ^{204}Tl-β-Strahlung

galvanometer zeigte einen Ausschlag von 80 Skt. Sodann wurden nacheinander 7 dünne Aluminiumschichten bekannter Dicken auf die Bleiunterlage gebracht und der Rückstreueffekt mit zunehmender Schichtdicke ermittelt.

Abb. 82 zeigt die erhaltene Eichkurve.

Zwei Aluminiumschichten unbekannter Schichtdicke führten zu Galvanometerausschlägen von 55,7 Skt. und 67,5 Skt. Man entnimmt der Eichkurve Schichtdicken von $50\,\mu$ und $20\,\mu$. Die Unsicherheit der angegebenen Werte beträgt $\pm 2\,\mu$.

15.5. Aufgabe

Bestimmung der Dicke von aufgespritzten Lackschichten auf Eisenunterlage nach der Rückstreumethode

15.5.1. Aufgabenstellung

Auf Eisenbleche gleicher Dicke sind Lackschichten verschiedener Dicke aufgespritzt. Die Dicke dieser Lackschichten ist gravimetrisch in mg/cm² zu bestimmen. (Ein reines Eisenblech steht zur Verfügung.) Sodann ist durch Rückstreumessungen mit β-Strahlung eine Eichkurve, wie in Aufgabe 15.4., aufzunehmen und schließlich die Schichtdicke einer unbekannten Lackschicht auf Eisenunterlage nach der Rückstreumethode anhand der Eichkurve zu bestimmen.

15.5.2. Grundlagen

In der Praxis taucht mitunter die Frage auf, ob auf Eisen aufgebrachte Lackschichten (z. B. Isolierlack, Rostschutz usw.) die genügende Dicke haben bzw. ob die aufgebrachte Schicht gleichmäßig dick ist. Auch hierzu eignet sich das schon in Aufgabe 15.4. erläuterte Verfahren bestens. Voraussetzung ist wieder, daß die effektive Ordnungszahl der Lackschicht und die Ordnungszahl der Unterlage genügend voneinander abweichen.

15.5.3. Zubehör

1 Szintillationszählanordnung (integrierend geschaltet) mit Anthracenkristall,
1 β-Strahlpräparat (z. B. ^{204}Tl; etwa 0,5 mc),
1 Eisenblech (Dicke = Dicke der Unterlage),
Lackschichten verschiedener Dicke auf Unterlagen aus Eisenblechen gleicher Dicke aufgespritzt,
1 Eisenblech mit unbekannter Lackschichtdicke,
1 Waage,
1 Schublehre (zur Ausmessung der Fläche der Eisenbleche).

15.5.4. Arbeitsanleitung

Zunächst werden die Eisenbleche mit den Lackschichten und das Eisenblech ohne Lack ausgewogen und ausgemessen und aus den erhaltenen Daten die Flächenbelegungen der Lackschichten in mg/cm² berechnet. Sodann wird mit der gleichen Meßanordnung, wie in den Aufgaben 15.3. und 15.4., die Eich-

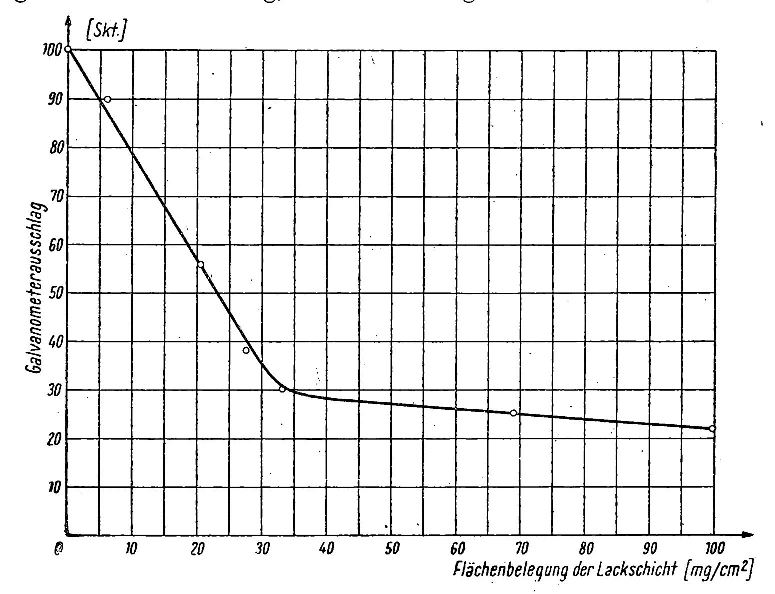


Abb. 83. Eichkurve zur Messung dünner Lackschichten auf Eisenunterlage nach der Rückstreumethode mit ^{204}Tl-β-Strahlung

kurve für Lackschichten durch Rückstreumessungen ermittelt (Strahlungsintensität als Funktion der Schichtdicke [in mg/cm²]). Unbekannte Dicken von Lackschichten sind zu bestimmen.

15.5.5. Beispiel

Das Meßverfahren war genau das gleiche wie in Beispiel 15.4.5.

Abb. 83 zeigt die erhaltene Eichkurve für die Lackschichten auf Eisenunterlage. Eine Lackschicht unbekannter Dicke führte zu einem Ausschlag am Galvanometer von 60 Skt. Man entnimmt der Eichkurve eine Flächenbelegung von 18,5 mg/cm².

Literatur

[1] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Berlin/München 1956, S. 192–207.
[2] HART, H., und E. KARSTENS, Radioaktive Isotope in der Dickenmessung, Berlin 1958.
[3] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Berlin 1952, S. 80.
[4] WESTMEYER, H., Kernenergie *1*, 93, 1958.
[5] RUMJANZEW, S. W., und J. A. GRIGOROWITSCH, Prüfung metallischer Werkstoffe mit Gammastrahlen, Berlin 1957, S. 196–197.
[6] BRADFORD, J. R., Radioisotopes in Industry, New York 1953.

16. GRUPPE

MESSUNG DICKER SCHICHTEN MIT GAMMASTRAHLUNG

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6]: Während zur Dickenmessung mit radioaktiver Strahlung bis zu Schichtdicken von 1000 mg/cm² β-Strahlen geeignet sind (siehe Tabelle 17, Aufgabengruppe 15), muß man zur Dickenmessung von Flächengewichten über 1000 mg/cm² Röntgen- oder γ-Strahlung verwenden. Seitdem γ-strahlende, künstlich radioaktive Isotope zur Verfügung stehen, wird praktisch auf die Verwendung von Röntgenröhren verzichtet. Radioaktive Strahlenquellen erfordern keine Wartung und sind hinsichtlich der Strahlungsintensität sehr stabil.

Zunächst wird man für Schichten > 1000 mg/cm² Isotope verwenden, die weiche γ-Strahlen oder Röntgenstrahlen aussenden. Geeignet ist z. B. Thulium-170, das beim Zerfall des Tochterkerns 84 keV-γ-Quanten und, durch weitere Konversionsprozesse des Ytterbiums, auch noch Röntgenstrahlung erzeugt. — Eine andere Methode, Röntgenstrahlen durch Isotope zu erzeugen, ist auch noch die, β-Strahlung eines Radioisotopes auf ein Element hoher Ordnungszahl fallen zu lassen. Auch diese Röntgenstrahlung kann zur Dickenbestimmung durch Absorptionsmessungen verwendet werden.

Energiereiche γ-Strahlen werden zur Dickenmessung nach der Durchstrahlungsmethode von wesentlich dickeren Schichten verwendet. So kann man z. B. mit 1 MeV γ-Strahlen noch Dickenunterschiede von 60 mg/cm² herausmessen und für γ-Strahlen von 0,1 MeV von 20 mg/cm² (bei $\pm$ 0,4%iger Meßgenauigkeit).

Zur Dickenmessung durch γ-Strahlenabsorption werden folgende Radioisotope verwendet:

Tabelle 18: Radioelemente zur Bestimmung von dicken Schichten

Radioelement	Halbwertzeit	Energie der Quanten
^{170}Tm	129 d	0,084 MeV
^{192}Ir	74,4 d	0,32 MeV
^{75}Se	121 d	0,402 MeV
^{137}Cs—^{137}Ba	27 a	0,518 MeV
^{60}Co	5,24 a	1,33 MeV

Zur Messung dünnerer Schichten mit γ-Strahlung eignet sich besser die Rückstreumethode. Diese findet im Gegensatz zur Rückstreumethode durch β-Strahlung keine Anwendung, wenn sich die zu untersuchende Schicht auf einer Unterlage befindet.

Dickenmessung durch γ-Strahlrückstreuung wird vor allen Dingen dann durchgeführt, wenn die zu messende Schicht nicht von beiden Seiten zugänglich ist. Die Ausmessung nicht allzu dicker Schichten nach der Rückstreumethode mit γ-Strahlen bietet gegenüber der Durchstrahlungsmethode mit γ-Strahlen den Vorteil, daß die Intensität der Rückstreuung ungefähr proportional mit der Schichtdicke anwächst; für dickere Schichten erfolgt die Zunahme dann langsamer, da die Absorption der einfallenden und gestreuten Strahlung zunimmt. Dickenkontrollen von Stahlrohren und Stahlblechen werden z. B. nach dieser Methode durchgeführt. Etwas schwierig ist die Anordnung in ihrem Aufbau, weil man Szintillationskristall und γ-Strahlpräparat durch Blei so voneinander abschirmen muß, daß keine direkte Strahlung den Szintillationskristall trifft.

(Eine Anordnung für diese Messung stand dem Praktikum im Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig, z. Z. der Drucklegung dieses Buches noch nicht zur Verfügung.)

16.1. Aufgabe

Messung dicker Schichten nach der Durchstrahlungsmethode mit Gammastrahlen

16.1.1. Aufgabenstellung

Die Dicke von verschiedenen Eisenstücken soll durch Absorptionsmessungen mit ^{60}Co-γ-Strahlung ermittelt werden. Eine Eichkurve ist vorher aufzunehmen. Als Strahlungsmeßgerät wird ein Szintillationszähler — integrierend geschaltet — verwendet.

16.1.2. Grundlagen

Durch Aufgabe 3.1. ist bekannt, daß γ-Strahlung beim Durchgang durch Materie geschwächt wird; Wechselwirkungsprozesse führen zur Intensitätsabnahme. Die Intensität I_0 der γ-Strahlung nimmt nach dem Absorptionsgesetz $I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$ ab, wobei I die Intensität der γ-Strahlung nach Durchdringen der Schichtdicke x (in cm) und μ der Absorptionskoeffizient der betreffenden Strahlung für das durchdrungene Material ist. Um mit möglichst schwachen γ-Strahlpräparaten auszukommen, empfiehlt es sich, zur Strahlungsmessung nicht Zählrohre, sondern Szintillationszähler zu verwenden, da diese bei Auswahl eines günstigen Szintillationskristalls bis zu 100facher Ansprechwahrscheinlichkeit aufweisen (siehe Aufgabe 8.4.) verglichen mit dem Zählrohr.

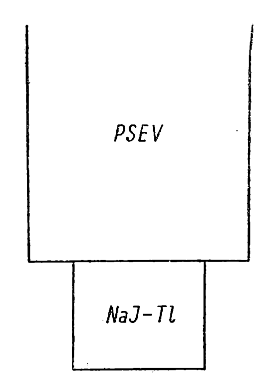
16.1.3. Zubehör

1 Hochspannungsgerät,
1 Multiflexgalvanometer,
1 Photosekundärelektronenvervielfacher,
1 NaJ-Tl-Kristall in Fassung,
1 ^{60}Co-Präparat in einer Blendenvorrichtung,
1 Auflagetisch aus Pb mit Blendenvorrichtung,
Stativmaterial,
1 Satz Eisenplatten,
verschiedene Eisenplatten unbekannter Dicke.

16.1.4. Arbeitsanleitung

Nach Aufbau der Meßanordnung ist zunächst der Nulleffekt zu bestimmen (Ausschlag des Skalengalvanometers ohne γ-Strahlpräparat). Die Meßanordnung ist so zu treffen, daß möglichst ein fein ausgeblendetes γ-Strahlbündel verwendet wird. Der Szintillationszähler kann integrierend geschaltet werden. Durch Einschieben von Eisenblechen bekannter Dicke zwischen Präparat und Szintillationskopf (NaJ-Tl-Kristall) kann die Eichkurve gemessen werden. Die Eichkurve ist auf halblogarithmischem Papier aufzutragen (Skt. = f [Schichtdicke in cm]).

Die Dicke von mehreren Eisenstücken ist anhand der Eichkurve zu ermitteln. Welche Genauigkeit haben die Ergebnisse?



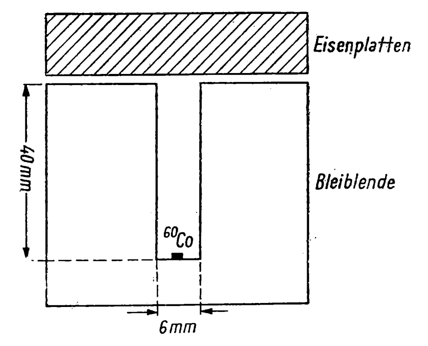


Abb. 84. Anordnung zur Messung dicker Schichten nach der Durchstrahlungsmethode mit γ-Strahlen

16.1.5. Beispiel

Der Szintillationszähler wurde mit einem sowjetischen PSEV ФЭУ 19 M (1300 Volt Arbeitsspannung) und einem NaJ-Tl-Kristall betrieben.

Abb. 84 zeigt den Aufbau der Anordnung. Zur Aufnahme der Eichkurve wurden 12 Eisenplatten (100 mm × 50 mm × 4,15 mm) verwendet. Als γ-Strahlenquelle diente ein 80μc-^{60}Co-Präparat.

Der Dunkelstrom I_D von 4 Skt. (gemessen wurde mit einem Skalengalvanometer Typ LG Nr. 175, VEB Geräte- und Reglerwerke Treptow, Geogeräte —

Brieselang; Empfindlichkeitsstellung 0,1) wurde von allen Meßwerten abgezogen.

Die Messung für jede Schichtdicke wurde 5mal wiederholt. Der Mittelwert $\bar{I}$ nach Abzug des Dunkelstromes in Abhängigkeit von der Dicke der Eisenplatten ergab die Eichkurve in Abb. 85.

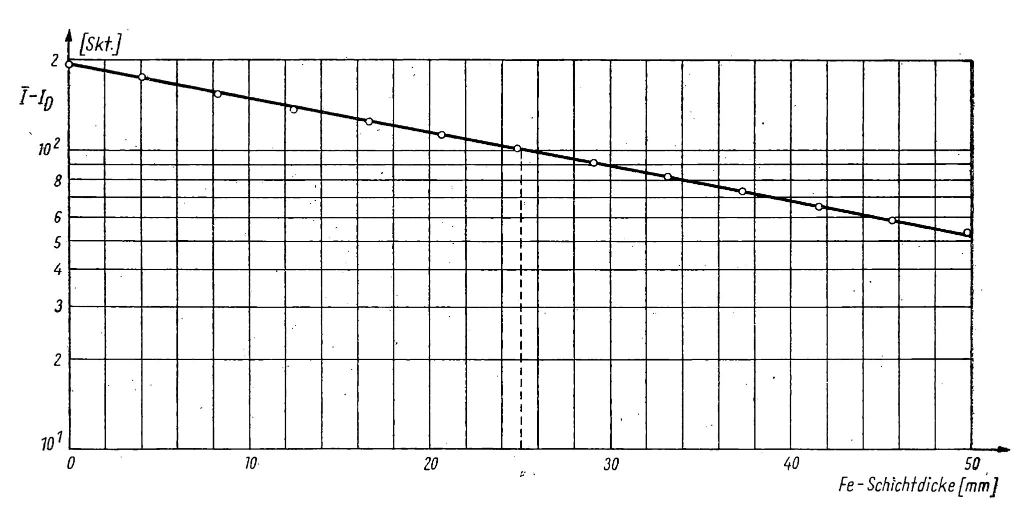


Abb. 85. Eichkurve zur Messung dicker Eisenschichten nach der Durchstrahlungsmethode mit ^{60}Co-γ-Strahlung

Für die Eisenplatte unbekannter Schichtdicke wurde ein Galvanometerausschlag von 100 Skt. (nach Abzug des Nullwertes) erhalten. Man entnimmt der Eichkurve, daß die Eisenplatte 25 mm dick war. Die Nachprüfung mit der Schublehre ergab eine Dicke von 25,4 mm; dies ist ein Wert, der innerhalb der Meßgenauigkeit der von uns verwendeten Anordnung lag.

Literatur

[1] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Berlin/München 1956, S. 192–203 u. S. 207–210.
[2] HART, H., und E. KARSTENS, Radioaktive Isotope in der Dickenmessung, Berlin 1958.
[3] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Berlin 1952, S. 80.
[4] WESTMEYER, H., Kernenergie *1*, 93, 1958.
[5] RUMJANZEW, S. W., und J. A. GRIGOROWITSCH, Prüfung metallischer Werkstoffe mit Gammastrahlen, Berlin 1957, S. 186–196 u. S. 197–209.
[6] BRADFORD, J. R., Radioisotopes in Industry, New York 1953.

17. GRUPPE

BESTIMMUNG VON FÜLLSTANDSHÖHEN DURCH GAMMASTRAHLMESSUNGEN

Einführung [1], [2], [3]: In der Praxis erweist es sich oft als notwendig, das Niveau von Flüssigkeiten, Schmelzen usw. in unzugänglichen oder undurchsichtigen Behältern auszumessen oder laufend zu kontrollieren. Hierzu eignen sich mehrere Methoden der γ-Strahlmessung. Man bringt entweder den radioaktiven Strahler als Schwimmer in den Behälter hinein und mißt die Strahlung von außen, oder man bringt das Präparat am Boden des Behälters an und das Zählrohr dicht über dem Behälter, so daß die Absorption der Strahlung von der Füllstandshöhe abhängt (Aufgabe 17.1.). Es kann auch das Präparat auf der einen Seite des Behälters und das Anzeigegerät auf der anderen Seite in einer Höhe angebracht werden, und beide werden gleichzeitig, z. B. von unten nach oben, verschoben. Bei Erreichen des Flüssigkeitsniveaus setzt eine starke Intensitätszunahme der registrierten Teilchenzahl ein (Aufgabe 17.2.). Schließlich kann das Flüssigkeitsniveau auch noch durch Rückstreumessungen bestimmt werden. Strahlenquelle und Meßgerät befinden sich dann über dem Behälter, gut voneinander abgeschirmt.

17.1. Aufgabe

Bestimmung von Füllstandshöhen durch Absorptionsmessungen bei senkrechter Durchstrahlung

17.1.1. Aufgabenstellung

Eine Meßanordnung für senkrechte Durchstrahlung der Flüssigkeitssäule (oder auch einer Säule aus fester Substanz) ist aufzubauen.

Eichkurven für Flüssigkeitshöhe (bzw. Niveau der festen Füllung) und Füllvolumen sind zu ermitteln.

17.1.2. Grundlagen

Durch die Aufgaben 3.1. und 16.1. ist uns bekannt, daß die Intensität einer γ-Strahlung beim Durchdringen einer Schicht mit wachsender Schichtdicke x abnimmt ($I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}$). Man kann also durch Absorptionsmessungen die Dicke einer Schicht bzw. in unserem Falle bei senkrechter Durchstrahlung der in einem zylindrischen Gefäß befindlichen Füllung die Höhe der Flüssigkeitssäule (bzw. der festen Füllung) ermitteln.

17.1.3. Zubehör

1 komplettes Zählgerät (für Einzelteilchenzählung oder integrierende Messung),
1 γ-Strahlzählrohr,
1 ^{60}Co-Präparat,
1 zylindrischen, undurchsichtigen Flüssigkeitsbehälter,
Stativmaterial.

17.1.4. Arbeitsanleitung

Die Versuchsanordnung ist nach der in Abb. 86 angegebenen Skizze aufzubauen. Zwei Eichkurven sind anzufertigen: Zählrate als Funktion der Füllstandshöhe und Zählrate als Funktion des Füllvolumens (z. B. Liter Wasser). Mit welcher Genauigkeit können Höhe und Volumen ermittelt werden?

17.1.5. Beispiel

Ein zylindrischer, undurchsichtiger Flüssigkeitsbehälter vom Durchmesser 19,5 cm wurde in Raten von 0,5 cm³ mit Leitungswasser gefüllt und jedesmal die Zählrate mit einer Anordnung, wie in Abb. 86 angegeben, gemessen. Als γ-Strahlenquelle wurde ein 80 μc-^{60}Co-Präparat verwendet.

Abb. 87 zeigt die Eichkurve für die Füllstandshöhe h in cm und Abb. 88 die Eichkurve für die Wassermenge V in Litern.

Der prozentuale Meßfehler für h und V beträgt 5%.

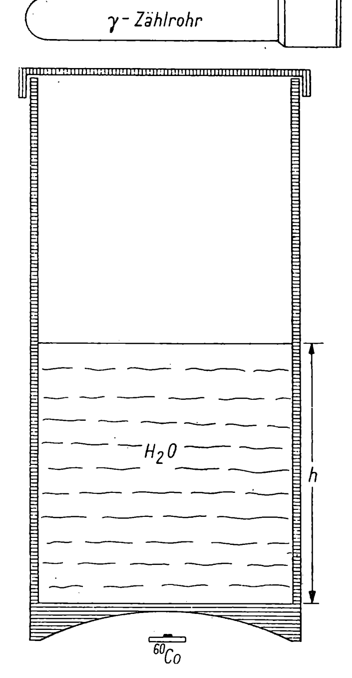


Abb. 86. Meßanordnung zur Bestimmung von Füllstandshöhen durch Absorptionsmessungen bei senkrechter Durchstrahlung mit γ-Strahlen

17.2. Aufgabe

Bestimmung von Füllstandshöhen durch Absorptionsmessungen bei horizontaler Durchstrahlung

17.2.1. Aufgabenstellung

Eine Anordnung für horizontale Durchstrahlung des undurchsichtigen Behälters (Durchstrahlung parallel zur Oberfläche der Füllung) ist aufzubauen. Mehrere Flüssigkeitshöhen sind auszumessen.

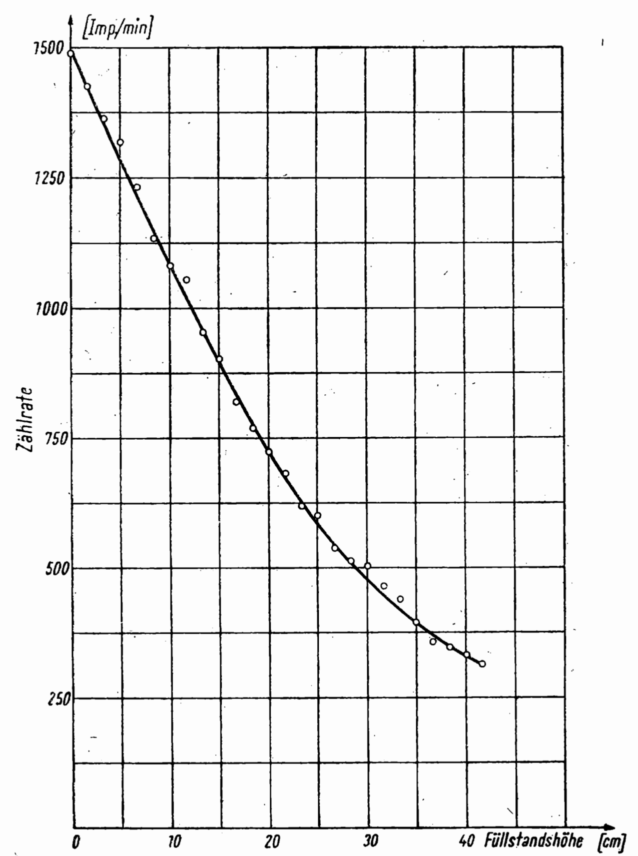


Abb. 87. Eichkurve zur Messung von Füllstandshöhen nach der Absorptionsmethode bei senkrechter Durchstrahlung mit ^{60}Co-γ-Strahlen

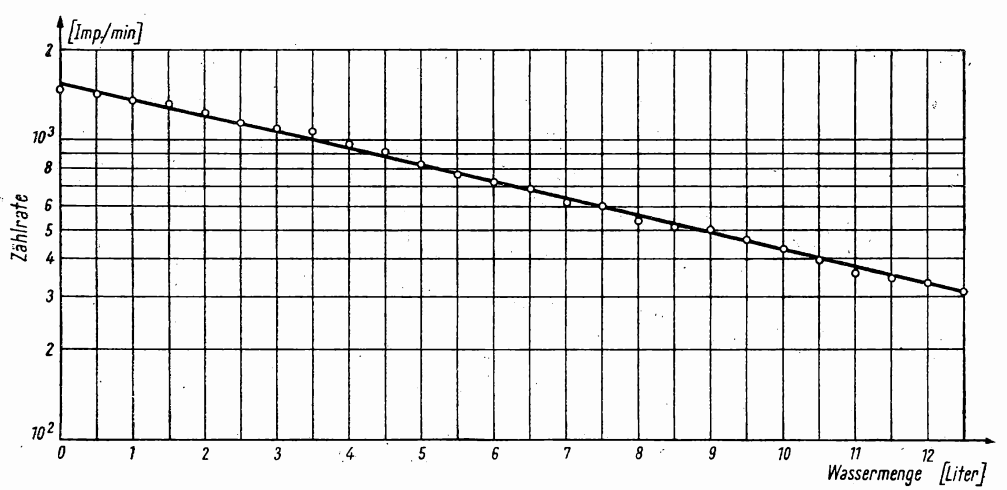


Abb. 88. Eichkurve zur Bestimmung der Wassermenge in einem zylindrischen Behälter durch Absorptionsmessungen bei senkrechter Durchstrahlung mit ^{60}Co-γ-Strahlen

17.2.2. Grundlagen

Auch das Verfahren der horizontalen Durchstrahlung des gefüllten Behälters beruht auf dem Absorptionseffekt von γ-Strahlen. Dieses Verfahren kann ausgenutzt werden zur Bestimmung von unbekannten Füllstandshöhen, indem Zählrohr und Präparat gleichzeitig nach oben und unten verschiebbar angebracht werden und die Änderung der Zählrate beobachtet wird. Man kann auch Zählrohr und Präparat in gleicher Höhe, sich gegenüberstehend, befestigen und kontrollieren, wann das Niveau diese bestimmte Höhe unterschreitet.

Die Meßmethode wird natürlich um so empfindlicher, je feiner das γ-Strahlbündel ausgeblendet ist.

17.2.3. Zubehör

1 komplettes Zahlgerät, integrierende Anzeige,
1 γ-Strahlzählrohr,
1 ^{60}Co-Präparat,
1 zylindrischen, undurchsichtigen Flüssigkeitsbehälter,
Stativmaterial.

17.2.4. Arbeitsanleitung

Die Versuchsanordnung ist nach Abb. 89 aufzubauen. Für verschiedene Füllstandshöhen ist der Ausschlag in Skt. am integrierenden Gerät beim gleichzeitigen Verschieben von Präparat + Zählrohr, besonders genau in der Nähe des Flüssigkeitsniveaus, abzulesen. Die abgelesenen Werte sind als Funktion der Höhe der Anordnung Präparat + Zählrohr graphisch aufzutragen. Die Höhe des Füllstandes ist abzulesen.

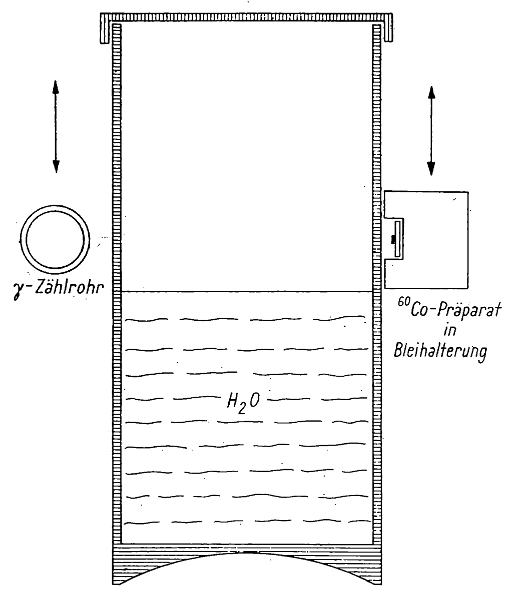


Abb. 89. Meßanordnung zur Bestimmung von Füllstandshöhen durch Absorptionsmessungen bei horizontaler Durchstrahlung mit γ-Strahlen

17.2.5. Beispiel

Eine unbekannte Menge Wasser wurde in den undurchsichtigen Behälter gefüllt und Zählrohr mit Präparat von unten nach oben (siehe Abb. 89) verschoben. Am Zählgerät mit integrierender Ablesung konnte bis zu 15 cm Höhe eine konstante Zählrate von 4200 Imp./min abgelesen werden. Zwischen

15 und 16 cm Höhe erfolgte der Anstieg. Bei einer Höhe von 16 cm und mehr wurden 9000 Imp./min registriert.

In Abb. 90 ist das Ergebnis aufgetragen. Die gestrichelte Linie deutet den Unsicherheitsbereich an, der also zwischen 15 cm und 16 cm liegt. Wir schlossen auf eine Füllstandshöhe von 15,5 ± 0,5 [cm]. (Die Nachprüfung mit einem Maßstab bestätigte das Ergebnis.)

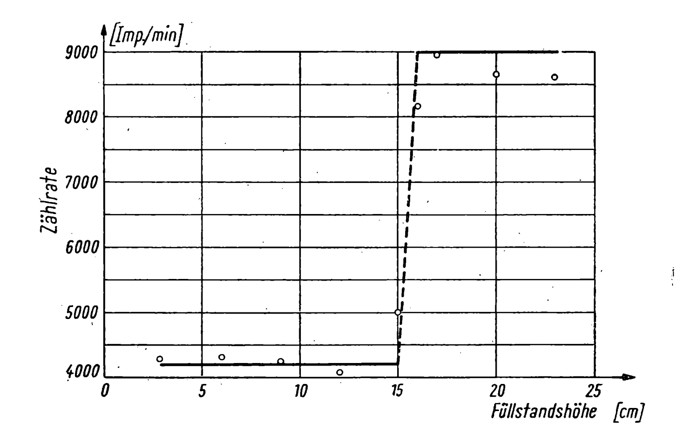


Abb. 90.
Bestimmung der Füllstandshöhe durch horizontale Durchstrahlung des Behälters

Die in Abb. 90 mit eingezeichneten Meßpunkte wurden mit einem Zählgerät mit zählender Messung erhalten. Die Messung führt zu dem gleichen Ergebnis wie oben, erfordert jedoch mehr Zeit als bei Verwendung der integrierenden Anzeige.

Literatur

[1] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Berlin/München 1956, S. 146, 159, 200, 202.
[2] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Berlin 1952, S. 81.
[3] BRADFORD, J. R., Radioisotopes in Industry, New York 1953.

VI. KAPITEL: SONSTIGE AUFGABEN AUS DER RADIOPHYSIK

In diesem Kapitel sind noch einige Aufgaben zusammengefaßt, die wir nicht in die Kapitel I bis V einbeziehen wollten. Diese Aufgaben gehören verschiedenen Arbeitsgebieten an. Die Anzahl der Aufgaben ist jedoch noch zu gering, um jedem Gebiet ein besonderes Kapitel zu widmen. Eine Unterteilung in zwei Gruppen hielten wir zunächst für hinreichend.

18. GRUPPE

EINIGE WEITERE MESSMETHODEN

Einführung: Außer dem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr (I. Kapitel), dem Szintillationszähler (II. Kapitel) und der Ionisationskammer (III. Kapitel) gibt es noch einige andere Nachweismethoden für radioaktive Strahlung.

Dem *Funkenzähler* (Näheres Aufgabe 18.1.) z. B. liegt die Erscheinung zugrunde, daß der Zündverzug von Funkenstrecken durch Ionisierung der Luft zwischen den Elektroden aufgehoben wird.

Im *Kristallzähler* (hier noch nicht mit aufgenommen) werden durch radioaktive Teilchen bzw. γ-Quanten freie Sekundärelektronen erzeugt. Bringt man an den Kristall zwei spannungsführende Elektroden an, so wandert die Sekundärelektronenwolke in Richtung der positiven Elektrode, bis die einzelnen Elektronen von den „traps" (Fangstellen) eingefangen werden. Durch die Ladungsverschiebung im Kristall entstehen Impulse im äußeren Stromkreis, die verstärkt gezählt werden können. Als Kristallzähler eignen sich solche Kristalle, die gute Isolatoren sind: z. B. bei Zimmertemperatur Diamant, ZnS, CdS, S, während Silber- und Thalliumhalogenide wegen ihrer hohen Dunkelleitfähigkeit bei Zimmertemperatur auf tiefe Temperaturen abgekühlt werden müssen.

Eine weitere Methode, radioaktive Strahlung zu messen, ist die *photographische Methode.* Wie uns schon durch Aufgabe 12.1. bekannt, kann man die Eigenschaft radioaktiver Strahlung, Filme zu schwärzen, ausnutzen, um quantitative Aussagen über Strahlungsdosen zu machen. Auch Strahlungsintensitäten, Strahlungshärten u. a. können unter gewissen Voraussetzungen auf photographischem Wege bestimmt werden. Mit Hilfe besonderer Kern-

spuremulsionen können Bahnspuren von ionisierenden Teilchen verfolgt werden und aus diesen Schlüsse auf Art und Energie der Teilchen gezogen werden. Alle photographischen Methoden, radioaktive Strahlung nachzuweisen bzw. zu messen, beruhen auf der Eigenschaft der Strahlung, innerhalb der Silberbromidkristalle der photographischen Emulsion Zentren metallischen Silbers zu bilden. Beim Entwickeln wird an diesen Zentren die Anzahl der Silberatome weiter vergrößert — aus dem latenten Bild wird ein sichtbares —; das restliche Bromsilber wird durch den Fixierungsprozeß herausgelöst. Die photographischen Methoden werden überall dort angewendet, wo Zählmethoden unzweckmäßig sind, z. B. in der Autoradiographie, Radiographie. (Siehe hierzu Aufgabe 18.2.)

(Erwähnt seien u. a. noch der *Čerenkovzähler* zum Nachweis und zur Energiebestimmung hochenergetischer Teilchen, die *Wilsonkammer* zur Beobachtung des räumlichen Verlaufs von Teilchenbahnen und die verschiedenen *Neutronenzähler*. Die zuletzt genannten Methoden konnten in diesem Praktikumsbuch noch keine Berücksichtigung finden.)

18.1. Aufgabe

Der Funkenzähler

18.1.1. Aufgabenstellung

18.1.1.1. Die Charakteristik eines Funkenzählers ist aufzunehmen.

18.1.1.2. Die Zählrate eines α-Strahlpräparates ist — wie in Aufgabe 1.1. — zu bestimmen und mit der Zählrate eines zweiten α-Strahlpräparates zu vergleichen.

18.1.1.3. Die Zählung ist auf „statistische Reinheit“ zu prüfen.

18.1.1.4. Man überzeuge sich davon, daß dieser Zähler nur auf α-Strahlung anspricht.

18.1.2. Grundlagen [1]

Von der Gasentladungsphysik her ist bekannt, daß man bei Kugelfunkenstrecken den Zündverzug beheben kann, indem man in die Nähe der Entladungsstrecke ein radioaktives Präparat bringt. Die auf der Entladungsstrecke gebildeten Ionen, Elektronen und Lichtquanten leiten die Ausbildung der Funkenentladung ein. Greinacher [2] schlug auf Grund dieser Erscheinung den Funkenzähler zur Zählung radioaktiver Teilchen vor. Er brachte zwei Elektroden in geringem Abstand voneinander in Luft von Atmosphärendruck und legte an diese eine so hohe Spannung, daß gerade noch kein Funkenüberschlag stattfindet, wohl aber eine Koronaentladung sich ausbildet. Strahlt man α-Teilchen ein, so werden Funkenüberschläge ausgelöst. Der Abstand zwischen den Elektroden (etwa 1 mm) bestimmt das Zählvolumen, das also sehr klein ist (kleiner Nulleffekt!). Form und Anordnung der Elektroden

können sehr verschieden sein (z. B. Drähte, Spitzen, Kugeln, Schneiden werden einer flachen Elektrode gegenübergestellt).

CHANG und ROSENBLUM [3] spannten einen 4 cm langen Wolframdraht vom Durchmesser 0,2 mm in 1,5 mm Abstand parallel zu einer Messingplatte.

Der Zählprozeß selbst hat ein gutes Auflösungsvermögen ($< 1\,\mu s$). Um eine Bogenentladung zu vermeiden, muß man jedoch in den äußeren Stromkreis einen hochohmigen Widerstand bringen. Hierdurch wird das Abklingen des Impulses sehr verlangsamt ($\approx 0{,}1$ sec). Mit einer besonderen elektronischen Anordnung läßt sich jedoch das Auflösungsvermögen verbessern. Bei normalem Luftdruck spricht im allgemeinen ein Funkenzähler nur auf α-Strahlung an, was für viele Untersuchungen von Vorteil sein kann.

Nachteile des Funkenzählers sind seine Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Luftzusammensetzung und die verhältnismäßig hohe erforderliche Spannung (etwa 5000 Volt) verglichen mit der Spannung, mit der z. B. Zählrohre oder Szintillationszähler betrieben werden.

18.1.3. Zubehör

1 Regeltrafo,
1 Spannungskonstanthalter,
1 Hochspannungsgerät (5000 Volt),
1 Funkenzähler,
1 elektronisches Zwischenglied (zur Verbesserung des Auflösungsvermögens),
1 Untersetzergerät,
1 Stoppuhr,
2 Uranoxydglasplatten als α-Strahlpräparate oder andere α-Strahlpräparate,
1 β-γ-Strahler (zur Kontrollmessung).

18.1.4. Arbeitsanleitung

18.1.4.1. Aufnahme der Charakteristik eines Funkenzählers

Das α-strahlende Präparat ist in den Funkenzähler einzubringen und die Charakteristik nach dem gleichen Verfahren wie in Aufgabe 1.1. (Grundmessungen am Zählrohr) aufzunehmen und zu zeichnen. (Man kontrolliere den Nulleffekt bei einigen Spannungen!) Plateau-, Einsatz- und Arbeitsspannung sind anzugeben.

18.1.4.2. Bestimmung der Zählrate eines α-Strahlpräparates und Fehlerberechnungen

Die Zählrate eines α-Strahlpräparates ist im Arbeitspunkt zu ermitteln und mit der Zählrate eines zweiten Präparates zu vergleichen. Fehlerberechnungen sind wie in Versuch 1.2. durchzuführen.

18.1.4.3. Prüfung der statistischen Reinheit einer Zählung

Die Prüfung der statistischen Reinheit einer Zählung mit dem Funkenzähler erfolgt in der gleichen Weise wie die Prüfung der statistischen Reinheit einer Zählung mit dem Zählrohr in Versuch 1.2.

18.1.4.4. Prüfung des Funkenzählers auf seine Ansprechwahrscheinlichkeit für β- und γ-Strahlung

Man überzeuge sich zunächst davon, daß der Funkenzähler auf α-Strahlung gut anspricht und ersetze dann das α-Strahlpräparat durch einen $\beta + \gamma$-Strahler. Zur Gegenkontrolle überdecke man das α-Strahlpräparat mit einer sehr dünnen Absorberfolie — ein Blatt Papier genügt —: Die Zählung der α-Teilchen hört auf.

18.1.5. Beispiel

Wir verwendeten einen Funkenzähler (Eigenbau des Instituts für angewandte Radioaktivität, Leipzig), bei welchem 4 Zähldrähte einer Messingplatte in Luft von Atmosphärendruck gegenübergestellt waren. Der Abb. 91 entnimmt man die genaueren Daten des Zählers und der Schaltung. Zur Aufnahme der Zählrohrcharakteristik wurden α-strahlende Uranglasfilter in den Funkenzähler gebracht.

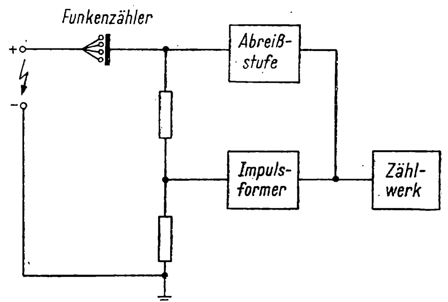


Abb. 91. Schaltung des Funkenzählers

Abb. 92 zeigt die erhaltene Zählrohrcharakteristik. Das Plateau setzt erst bei verhältnismäßig hohen Spannungswerten ein. Wir wählten als Arbeitspunkt für die weiteren Messungen eine Zählspannung von 4500 Volt.

Auf den Abdruck der weiteren Meßergebnisse wird wegen der Identität zu den Ergebnissen der Aufgaben 1.2. und 1.3. verzichtet.

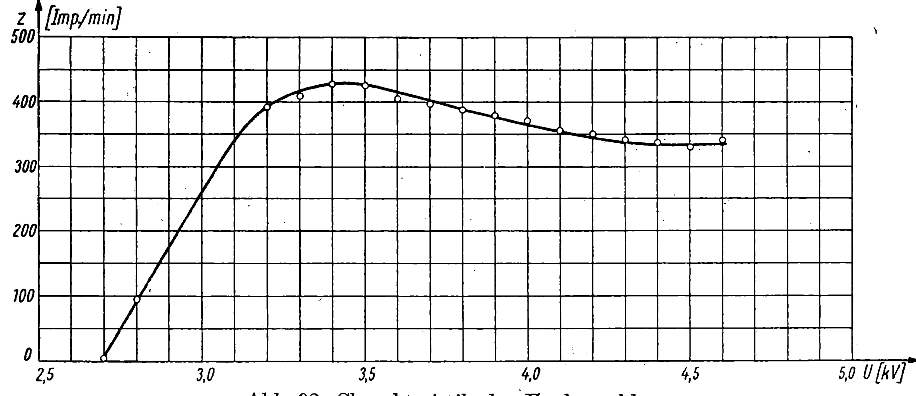


Abb. 92. Charakteristik des Funkenzählers

18.2. Aufgabe

Die Gammaradiographie

18.2.1. Aufgabenstellung

Zwischen eine γ-Strahlenquelle und den photographischen Film sind Bleiplatten verschiedener Dicke zu setzen. Ein Belichtungsdiagramm (Schwärzung der Filme S als Funktion der Belichtungsstärke [in mc · h]) und eine Eichkurve für Blei (Schwärzung S als Funktion der Dicke der Bleiplatten) sind zu ermitteln. Ein fehlerhaftes Bleigußstück ist zu analysieren.

18.2.2. Grundlagen [4], [5], [6], [7]

Neben der Grobstrukturprüfung mit Röntgenstrahlen wird auch Radium seit langem zur Durchleuchtung von Gußstücken, Schweißstellen usw. in der Technik verwendet. Radium hat gegenüber Röntgenstrahlröhren den Vorteil, daß die Strahlungsquelle leicht transportabel ist und nur geringen Platz einnimmt. Sollen zur Herstellung einer Radiographie die Belichtungszeiten nicht zu lang werden, was für die technische Kontrolle unbedingt verlangt werden muß, so sind starke Radiumpräparate, die sehr teuer sind, erforderlich. Seit der produktionsmäßigen Erzeugung künstlich radioaktiver Isotope stehen mehrere γ-Strahler zur Verfügung, die sich für die γ-Radiographie gut eignen und wesentlich billiger sind.

Verwendet werden u. a. etwa 250 mc starke ^{60}Co-Quellen (geeignet für Stahl bis zu 250 mm), etwa 400 mc starke ^{182}Ta-Quellen (geeignet für Stahl bis zu 150 mm) und etwa 2000 mc ^{192}Ir-Quellen (geeignet für Stahl bis zu 70 mm).

Zur serienmäßigen Prüfung wird am besten die Strahlenquelle (mit Fernbedienung) in das Zentrum eines Kreises gebracht und auf der Peripherie eine große Anzahl von Prüflingen mit dahinterliegenden Filmen angeordnet.

Radiographie mit γ-Strahlen ist möglich, weil Filme hergestellt werden, die sich durch γ-Strahlung gut schwärzen lassen (gegebenenfalls mit Verstärkerfolie zur Erzeugung von Sekundärelektronen), und zwar wegen der unterschiedlichen Durchlässigkeit verschiedener Materialien bzw. verschiedener Dicken für γ-Strahlung (Absorptionsgesetz!).

Wohl zu unterscheiden von den radiographischen Verfahren sind die autoradiographischen Methoden [8], [9], [10], [11]. Bei den zuletzt genannten enthält die zu untersuchende Probe selbst radioaktive Atomkerne und wird mit der photographischen Emulsion in direkten Kontakt gebracht (angewendet wird diese Methode z. B. in der Metallographie).

Eine gute radiographische Aufnahme zeigt ein kontrastreiches Bild, d. h., die Schwärzungsunterschiede ΔS sind groß bei Änderungen z. B. der Dicke des durchleuchteten Materials. Auch die Belichtungsstärke, die allgemein in der γ-Radiographie durch das Produkt Aktivität der Strahlenquelle mal Bestrahlungszeit (mc · h) ausgedrückt wird, ist für die Güte der radiographischen Aufnahme ausschlaggebend. (Es hat verständlicherweise keinen Sinn, zu lange zu bestrahlen: die Kontraste verschwinden dann ganz.) Die günstigste Bestrahlungsdauer bei Verwendung eines vorgegebenen γ-Strahlpräparates kann man berechnen oder einem auf experimentellem Wege hergestellten Belichtungsdiagramm für verschiedene Materialien entnehmen.

Die Berechnung erfolgt unter Zuhilfenahme der Gleichung für die Dosisleistung in Aufgabe 12.1., dem Absorptionsgesetz und der Beziehung $S = c \cdot D$ (Aufgabe 12.2.). Bekannt sein müssen: Aktivität N, Dosiskonstante D_K, Abstand a zwischen Präparat und Film, Absorptionskoeffizient μ, Schichtdicke des durchstrahlten Materials x und Filmempfindlichkeit c

$$D = D_K \cdot N \cdot t \cdot \frac{1}{a^2}$$

$$D_x = D_K \cdot N \cdot \frac{1}{a^2} \cdot e^{-\mu x} \cdot t_x$$

$$S_x = c \cdot D_x$$

$$\boxed{t_x = \frac{S_x}{c \cdot D_K \cdot N \cdot \frac{1}{a^2} \cdot e^{-\mu x}};}$$

t_x ist die Belichtungsdauer, mit welcher man mit der betreffenden Anordnung bei Durchstrahlung der Schichtdicke x eine Schwärzung S_x erhält.

An die berechnete Belichtungszeit müßten noch Korrekturen angebracht werden, die z. B. der Streuung der Strahlung u. a. Rechnung tragen.

Will man nun ein ganzes Belichtungsdiagramm berechnen, so sind hierzu für viele Schichtdicken Belichtungszeiten zu berechnen. Es ist daher weitaus einfacher, ein solches Belichtungsdiagramm auf experimentellem Wege zu ermitteln.

18.2.3. Zubehör

1 γ-Strahlquelle,
γ-strahlungsempfindliche Filme,
Entwickler und Fixierbad,
Bleiplatten verschiedener Dicke (am besten mehrere Sätze von Bleiplatten),
1 Bleigußstück zur Prüfung,
1 Uhr,
1 Densitometer.

18.2.4. Arbeitsanleitung

Zur Aufnahme des Belichtungsdiagramms für Blei bringt man Bleiplatten verschiedener Dicke zwischen γ-Strahlpräparat und Film. Bei Verwendung von Absorbersätzen braucht man nur die Belichtungszeiten zu variieren. Um einen Anhaltspunkt für vernünftige Belichtungszeiten zu gewinnen, berechne man nach der in 18.2.2. angeführten Gleichung die Bestrahlungszeit für eine Absorptionsschicht mittlerer Dicke, um die Schwärzung 0,5 zu erhalten. Die hierzu notwendigen Daten lasse man sich vom Assistenten geben.

Nach dem Entwickeln und Trocknen der Filme ist mit Hilfe eines Densitometers (siehe 18.2.5. Beispiel und 12.2. Aufgabe) die Schwärzung der Filme zu bestimmen. Man zeichne das Belichtungsdiagramm $S = f(\text{mc} \cdot \text{h})$ und außerdem eine Eichkurve für Blei.

Die γ-radiographische Aufnahme eines Bleigußstückes ist zu analysieren.

18.2.5. Beispiel

Zur Verfügung stand eine 10 mc-Radiumquelle. In einem Abstand von 20 cm brachten wir, auf der Peripherie eines Kreises angeordnet, 1 Satz Pb-Absorber und das zu untersuchende Probestück mit dahinterliegenden Filmen vom Typ Agfa-Texo-S an.

Um einen Anhaltspunkt für vernünftige Belichtungszeiten zu gewinnen, berechneten wir zunächst die Bestrahlungszeit für eine Pb-Schichtdicke von 2 cm ($\mu = 0{,}5$) und einer Schwärzung 0,5 nach der oben angeführten Gleichung und erhielten

$$t_{2\,\text{cm}} = \frac{0{,}5 \cdot 400 \cdot e^{0{,}5 \cdot 2}}{1{,}16 \cdot 8{,}4 \cdot 10} \approx 5{,}5\,\text{h}.$$

Es wurden nun Aufnahmen mit sechs verschiedenen Bestrahlungszeiten gemacht und die bestrahlten Filme zusammen mit einem unbestrahlten „Nullfilm“ entwickelt und fixiert. Zur Schwärzungsmessung wurde folgende Anordnung verwendet:

Auf einem Okular eines Stereomikroskopes wurde ein Sperrschichtphotoelement befestigt. Die zu untersuchende Stelle des Filmes wurde durch das Mikroskop auf die lichtempfindliche Schicht des Photoelementes abgebildet. Die Scharfeinstellung konnte mit Hilfe des anderen Okulares vorgenommen werden. Die verschiedenen Vergrößerungen am Mikroskop, Verwendung von mehreren Blenden, gestatteten es, die Meßbereiche zu variieren. Der Photostrom wurde mit einem Galvanometer gemessen. Zum Photometrieren wurde der Meßbereich benutzt, bei dem der nur den Untergrundschleier tragende Normalfilm „N“ am Lichtmarkeninstrument einen maximalen Ausschlag hervorrief.

Abb. 93 zeigt das erhaltene Belichtungsdiagramm und Abb. 94 die Eichkurve für Blei.

Abb. 95 zeigt die radiographische Aufnahme des Probestücks. (Dieses war ein speziell für den Praktikumsbetrieb hergestelltes Gußstück mit einem innen unsichtbar eingelagerten Stückchen Holz. Man erkennt deutlich, wie sich hier das andere Material abhebt.)

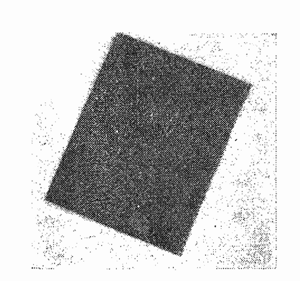


Abb. 95. Radiographische Aufnahme eines Bleiklotzes mit Radium-Gammastrahlung

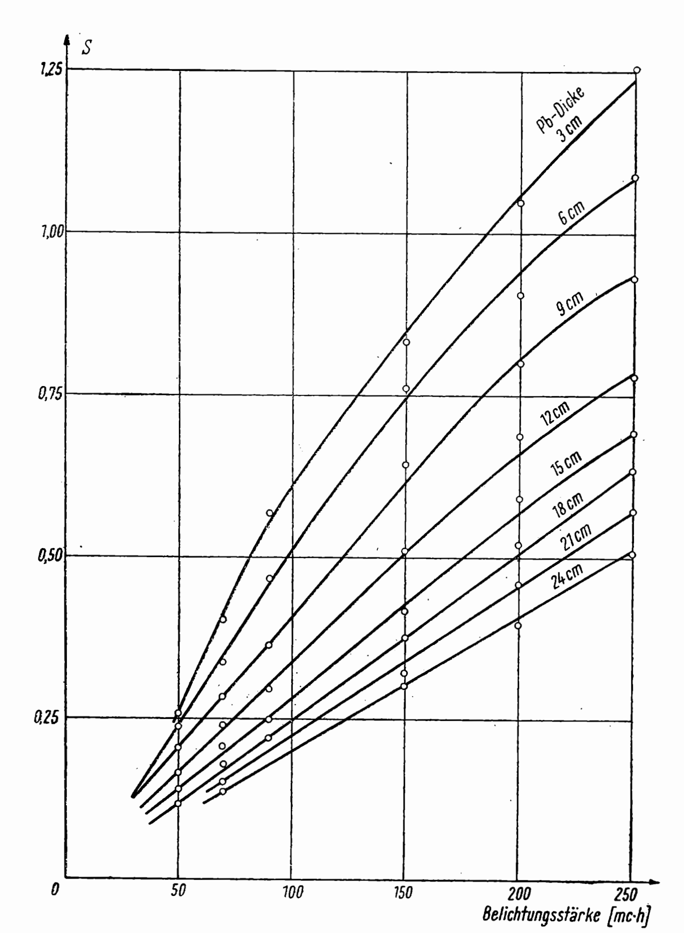


Abb. 93. Belichtungsdiagramm für Blei mit 10 mc Radiumstrahlung

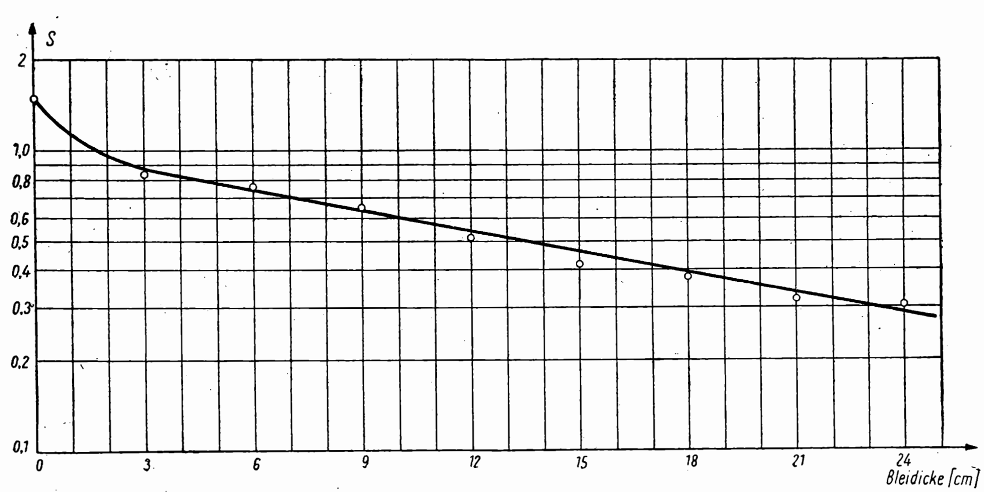


Abb. 94. Eichkurve zur Dickenbestimmung von Bleischichten auf gammaradiographischem Wege (Belichtungsstärke 150 mc · h)

Literatur

Funkenzähler:

[1] FÜNFER, E., und H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Karlsruhe 1954, S. 79—80.
[2] GREINACHER, H., Z. f. techn. Phys. *16*, 165, 1936.
[3] CHANG, W. Y., und S. ROSENBLUM, Phys. Rev. *67*, 222, 1945.

γ-Radiographie:

[4] GLOCKER, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1949.
[5] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957 S. 230—243.
[6] RUMJANZEW, S. W., und J. A. GRIGOROWITSCH, Prüfung metallischer Werkstoffe mit Gammastrahlen, Berlin 1957, S. 65—161.
[7] ZIMEN, K. E., Angewandte Radioaktivität, Berlin 1952, S. 78—79.
[8] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957, S. 171—194.
[9] RUMJANZEW, S. W., und J. A. GRIGOROWITSCH, Prüfung metallischer Werkstoffe mit Gammastrahlen, Berlin 1957, S. 162—167.
[10] KRAINER, H. und E., Atompraxis *3*, 453, 1957.
[11] POSCH, E., Atompraxis *4*, 123, 1958.

19. GRUPPE

DIE KOSMISCHE STRAHLUNG

Einführung [1], [2], [3], [4], [5]: Im Kosmos existiert eine Strahlung (früher Höhenstrahlung genannt), die zum Teil bis auf den Erdboden heruntergelangt. Da die kosmischen Strahlenteilchen auch unsere radiophysikalischen Meßgeräte zum Ansprechen bringen und somit jede radioaktive Messung mehr oder weniger stark stören, sind wir gezwungen, diese Strahlung etwas näher zu betrachten. Bisher ist uns von nahezu allen radioaktiven Messungen her bekannt, daß auch ohne das Vorhandensein radioaktiver Elemente ein sogenannter „Nulleffekt" registriert wird. Dieser Nulleffekt, der bei größeren Zählrohren einige hundert Impulse je Minute betragen kann, rührt in der Hauptsache von den kosmischen Strahlenteilchen her. Selbst hinter dicken Beton- und Bleiwänden gelingt es nicht, diesen Nulleffekt vollständig zu unterdrücken. Es handelt sich also bei der kosmischen Strahlung teilweise um eine sehr energiereiche Strahlung.

Der *Ursprung* der kosmischen Strahlung ist höchstwahrscheinlich in den turbulenten Vorgängen des Plasmas der Sternoberfläche zu suchen. Auf die Atmosphäre der Erde treffen von außen vor allem Protonen (da Wasserstoff das häufigste Element im Weltall ist) auf. Diese hochenergetischen Teilchen (bis zu 10^{18} eV) stoßen mit den Stickstoff- und Sauerstoffkernen der Erdatmosphäre zusammen und erzeugen π-Mesonen, die von schnellen Kernbruchstücken begleitet sind (Neutronen, Protonen, α-Teilchen). Die π-Mesonen haben eine Masse von 276 Elektronenmassen und können sowohl negative als auch positive Ladung tragen und auch neutral sein.

Die geladenen π-Mesonen zerfallen nach einer mittleren Lebensdauer von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec in ein μ-Meson gleicher Ladung und in ein Neutrino (neutrales Teilchen ohne Ruhemasse) $\pi^\pm \rightarrow \mu^\pm + \nu$. Die neutralen π-Mesonen zerfallen nach einer mittleren Lebensdauer von etwa $6 \cdot 10^{-15}$ sec in je 2 γ-Quanten.

Die harte Komponente: Die μ-Mesonen entstehen meist in einer Höhe von 20 km. Ihre Masse ist etwa 210mal größer als die Elektronenmasse. μ-Mesonen von 10^{11} eV Energie können 500 m Wasser noch durchdringen. Diese μ-Mesonen bilden daher die durchdringende Komponente. Für μ-Mesonen unterhalb 10^{10} eV macht sich schon der radioaktive Zerfall der μ-Mesonen für die Intensitätsabnahme beim Durchdringen der Wegstrecken bis zur Erd-

oberfläche bemerkbar. Das μ-Meson zerfällt mit einer mittleren Lebensdauer von $2{,}15 \cdot 10^{-6}$ sec

$$\mu^{\pm} \rightarrow e^{\pm} + 2\nu .$$

Bei μ-Mesonen niedriger Energie ($< 10^{10}$ eV) ist der Zerfall eingetreten, ehe das μ-Meson die Erdoberfläche erreicht. Die dabei entstehenden Teilchen liefern nur noch einen Beitrag zur weichen Komponente.

Die weiche Komponente: Sie besteht aus Elektronen und γ-Quanten. Die Elektronen, die in der kosmischen Strahlung vorkommen, sind in der Hauptsache durch die μ-Mesonen erzeugt (Zerfall oder Zusammenstoß). Diese hochenergetischen Elektronen erzeugen vorwiegend Photonenbremsstrahlung, die Photonen wieder Primärelektronenpaare usw. Die Vervielfachung hört erst in dem Augenblick auf, wo die Energien der Elektronen geringer werden, so daß mehr Ionisationsprozesse entstehen als Photonenerzeugungsprozesse.

Durch die Kaskadenbildung werden gelegentlich „Schauer" von großem Ausmaße (bis zu 100 m im Durchmesser) gebildet (AUGER-Schauer genannt).

In großen Höhen werden Kaskadenschauer durch den Zerfall von neutralen π-Mesonen eingeleitet. Die hierbei entstehenden γ-Quanten erzeugen energiereiche Elektronenpaare und diese wieder γ-Quanten.

Weiche und harte Komponente lassen sich durch Absorptionsmessungen voneinander unterscheiden (siehe Aufgabe 19.1.).

Die Intensität der gemessenen kosmischen Strahlenteilchen hängt stark von der Einfallsrichtung dieser ab. Es gilt

$$J(\vartheta) = J_0 \cos^2 \vartheta ,$$

wenn $J(\vartheta)$ die Teilchenzahl je cm^2 Fläche in einem Einheitsraumwinkel in der Winkelhöhe ϑ zum Zenit bedeutet. Die Messung der Intensitätsverteilung erfolgt mit einem Zählrohrteleskop (siehe Aufgabe 19.2.).

19.1. Aufgabe

Absorption kosmischer Strahlenteilchen

19.1.1. Aufgabenstellung

Zwei Absorptionskurven der kosmischen Strahlung für Blei sind mit einem geeigneten Zählrohr (Zählrate als Funktion der Schichtdicke Pb) und mit einer geeigneten Koinzidenzanordnung (Koinzidenzen als Funktion der Schichtdicke Pb) aufzunehmen. (Standardabweichungen angeben!) Die Ergebnisse sind zu diskutieren.

19.1.2. Grundlagen

Wie in der Einführung mitgeteilt, sind innerhalb der kosmischen Strahlung zwei Komponenten, eine weiche und eine harte, anzutreffen. Bringt man als Absorber Bleiplatten verschiedener Dicke in den Strahlengang, so wird zunächst die weiche Komponente absorbiert. Die harte Komponente läßt sich selbst durch 15 cm Blei nicht wegfiltern. So ist es auch möglich, daß Mesonen mehrere untereinander liegende Zählrohre durchdringen und diese gleichzeitig zum Ansprechen bringen, also eine „Koinzidenz“ auslösen.

Die Absorption der härteren Komponente läßt sich ermitteln, wenn man Bleiabsorber zwischen die Koinzidenzzählrohre 1 und 2 legt (Abb. 96). Zur Zählung der Koinzidenzen — wir arbeiten hier im Praktikum nur mit Zweifachkoinzidenzen, besser wären Vierfachkoinzidenzen (4 Zählrohre übereinander, bessere Ausblendung!) — wird ein Koinzidenzverstärker verwendet. Dies ist ein Verstärker, der nur dann einen Impuls registriert, wenn beide Zählrohre *gleichzeitig* ansprechen, also eine „Koinzidenz“ vorliegt. Die in der kosmischen Strahlungsforschung verwendeten Zählrohre zeichnen sich dadurch aus, daß sie besonders groß sind, d. h. eine besonders große Zählfläche haben; sie arbeiten als Auslösezähler.

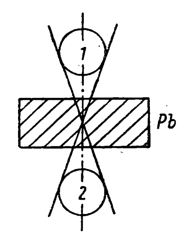


Abb. 96. Zweifach-Koinzidenzanordnung zur Absorptionsmessung kosmischer Strahlenteilchen

19.1.3. Zubehör

2 Zählrohre für kosmische Strahlung,
1 Zählgerät für Einzelteilchenzählung und für Zweifachkoinzidenzen,
1 Hochspannungsgerät zum Anschluß für 2 Zählrohre,
1 Satz Pb-Absorber (bis zu etwa 15 cm Dicke),
1 Zählrohrhalterung,
1 Stoppuhr.

19.1.4. Arbeitsanleitung

Man bringe Pb-Schichten verschiedener Dicke über ein Zählrohr (Arbeitsspannung vorher ermitteln!) an (am besten man umgibt das Zählrohr allseitig mit Pb) und bestimme den Abfall der Zählrate mit zunehmender Schichtdicke.

In einer zweiten, mit einer Zweifachkoinzidenzanordnung auszuführenden Messung bringe man Pb-Schichten verschiedener Dicke *zwischen* zwei senkrecht übereinander in Koinzidenzschaltung befindliche Zählrohre an und messe die Abnahme der Zweifachkoinzidenzen mit zunehmender Schichtdicke. Beide Absorptionskurven sind am besten auf Millimeterpapier oder auf halblogarithmischem Papier aufzutragen. Der Verlauf der Kurven ist zu diskutieren.

19.1.5. Beispiel

Wir verwendeten für unsere Messungen zwei Zählrohre für kosmische Strahlung, wirksame Länge 23 cm, Durchmesser 4,4 cm vom Typ Vakutronik VA-Z 231. Als Bleiabsorber wurden Schichten von 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 und 15 cm Dicke verwendet. Als Koinzidenzverstärker stand uns ein Zweifachkoinzidenzverstärker (Eigenbau des Instituts für angewandte Radioaktivität, Leipzig) zur Verfügung, mit dem man gleichzeitig die Einzelteilchen eines der beiden Zählrohre registrieren konnte. Wir wählten daher eine Zählrohranordnung, die es gestattete, beide Absorptionskurven gleichzeitig zu messen. Die Bleiabsorber mußten hierzu jedoch über beiden Zählrohren angebracht werden, was für einen Praktikumsversuch den Vorteil hat, daß die Anzahl der Zweifachkoinzidenzen höher liegt als bei größerem Abstand beider Zählrohre voneinander. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß im Bleiabsorber erzeugte Schauer sowohl die Anzahl der Einzelteilchen als auch die Anzahl der Zweifachkoinzidenzen erhöhen kann.

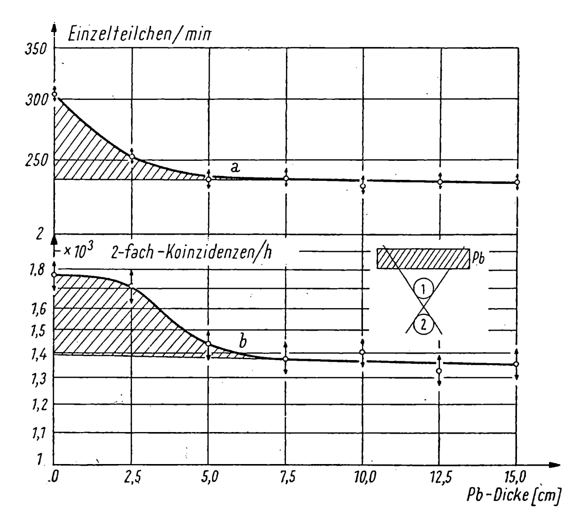


Abb. 97. Absorption kosmischer Strahlenteilchen in Blei. a) Einzelteilchen (Imp./min) des Zählrohres *1*, b) 2fach-Koinzidenzen/h zwischen Zählrohr *1* und *2*

Man entnimmt der Abb. 97a, daß die weiche Komponente durch 10 cm Blei mit Sicherheit weggefiltert wird. (Bei Einzelteilchenzählung wird allerdings auch radioaktive Umgebungsstrahlung mit registriert.)

Trotz des sehr kleinen Abstandes zwischen den beiden übereinanderliegenden Zählrohren wurden ohne Absorber nur 29 Zweifachkoinzidenzen je Minute gezählt (im Vergleich hierzu 350 Einzelteilchen je Minute für das obere Zählrohr!). Nur energiereiche Mesonen sind in der Lage, beide Zählrohre zu durchdringen. Energiereiche γ-Quanten sind zwar in der Lage, zwei Zählrohre zu durchdringen, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit, beide Zählrohre zum Ansprechen zu bringen, gleich Null.

Die Abb. 97b zeigt, daß der geringe Anteil der weichen Komponente der Mesonenstrahlung an den gezählten Zweifachkoinzidenzen von Pb-Schichten > 10 cm weggefiltert wird.

Die Messungen wurden unter freiem Himmel durchgeführt.

19.2. Aufgabe

Die Einfallsrichtung der kosmischen Strahlung

19.2.1. Aufgabenstellung

Die Intensitätsverteilung der aus verschiedenen Richtungen einfallenden Mesonen ist durch Koinzidenzmessungen festzustellen. Die Gesamtzahl der aus allen Richtungen einfallenden Mesonen je cm^2 je Minute ist zu berechnen.

19.2.2. Grundlagen

Wie bereits mitgeteilt, zeigt die Intensität der kosmischen Strahlung eine starke Abhängigkeit von der Einfallsrichtung. Dies ist leicht zu verstehen. Strahlen, die schräg auf den Erdboden einfallen, haben längere Wegstrecken zurückzulegen als Strahlen, die in vertikaler Richtung einfallen. Auf den längeren Wegstrecken ist die Schwächung größer, und es kommen weniger Strahlen an. Die höchste Strahlungsintensität erhält man demzufolge beim Zenitwinkel $\vartheta = 0$. Das einfachste Strahlungsteleskop besteht aus zwei Höhenstrahlzählrohren, die in größerem Abstand senkrecht untereinander um eine Achse schwenkbar angebracht sind. Die Anzahl der Koinzidenzen zwischen beiden Zählrohren in Abhängigkeit vom Winkel $\vartheta = 0° \cdots 90°$ (Abb. 98) ergibt die Richtungsverteilung der einfallenden kosmischen Strahlung.

Man erhält dann eine Winkelabhängigkeit der Intensität

$$\boxed{I(\vartheta) \approx I_0 \cos^2 \vartheta.}$$

Die Mesonenzahl mit der Energie E ist durch die Beziehung $N(E) = \text{const}\, E^{-m}$ gegeben ($m \approx 1{,}9$). Der Weg durch die Atmosphäre wächst proportional mit $\frac{1}{\cos\vartheta}$.

Bei konstanter Energieabnahme je Wegstrecke $-\frac{dE}{dx}$ wird $\Delta E = \frac{\text{const}}{\cos\vartheta}$.

Nur Mesonen, die eine Inertialenergie $> \Delta E$ besitzen, können den Meeresspiegel in der Richtung ϑ erreichen.

Es gilt somit

$$I(\vartheta) \cong N\left(\frac{\text{const}}{\cos\vartheta}\right) = I_0 \cos^m \vartheta \approx \underline{I_0 \cos^2 \vartheta.}$$

Exakt hängt die gezählte Koinzidenzrate K natürlich noch vom Zählrohrradius r, von der Zählrohrlänge l und dem Abstand b zwischen beiden Zählrohren ab; es gilt genauer

$$K = I_0 \cos^2 \vartheta\, r^2 \left[\frac{(l/b)^2}{1+\left(\frac{l}{b}\right)^2} + 3\,\frac{l}{b} \cdot \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{l}{b}\right)\right].$$

19.2.3. Zubehör

1 schwenkbare Zweifachkoinzidenz-Zählrohranordnung,
1 Zweifachkoinzidenzverstärker,
1 Hochspannungsgerät,
1 Stoppuhr.

19.2.4. Arbeitsanleitung

Zwei Zählrohre sind nach Abb. 98 senkrecht übereinander im Abstand b anzuordnen und Zweifachkoinzidenzen in Abhängigkeit vom Winkel ϑ zu bestimmen. Das Ergebnis ist graphisch aufzutragen und dabei die Gültigkeit der Beziehung $I(\vartheta) \approx I_0 \cos^2 \vartheta$ zu prüfen.

Man berechne nach dieser Gleichung aus der gemessenen Anzahl der Koinzidenzen für $\vartheta = 0$ die Intensität I_0 und aus der in 19.2.2 angegebenen Gleichung die Gesamtzahl der in den Raumwinkel 2π gelangenden Teilchen.

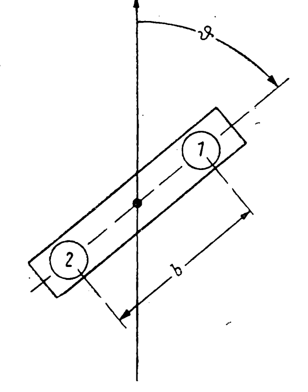


Abb. 98. Anordnung zur Bestimmung der Abhängigkeit der Intensität der kosmischen Strahlung von der Einfallsrichtung

19.2.5. Beispiel

Wir verwendeten 2 Zählrohre mit den Dimensionen $r = 2{,}2$ cm, $l = 23$ cm, die im Abstand $b = 12$ cm voneinander in Koinzidenzschaltung angebracht waren. Der geringe Abstand zwischen den Zählrohren war von uns für den Praktikumsbetrieb gewählt, damit die Koinzidenzrate nicht zu niedrig lag. Die Zählrohre waren auf einer Achse schwenkbar angeordnet, so daß jeder beliebige Einfallswinkel ϑ eingestellt werden konnte.

Abb. 99 zeigt das Ergebnis der Messungen.

Man entnimmt der Abbildung, daß unter den hier gegebenen Voraussetzungen die $\cos^2 \vartheta$-Proportionalität gut bestätigt wird.

Bei senkrechtem Einfall betrug die Koinzidenzrate 784 je Stunde. Nach der angegebenen Formel berechnet man hiermit einen Wert für I_0 von

$$\underline{\sim 0{,}4} \text{ Teilchen/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{Raumwinkeleinheit}.$$

Die aus dem Gesamtraumwinkel $\Omega = 2\pi$ einfallende Teilchenzahl I_{ges} erhält man durch Integration nach

$$\int_0^{2\pi} I_0 \cos^2 \vartheta \, d\Omega \left(\Omega : 0 \longrightarrow 2\pi,\ \vartheta : 0 \longrightarrow \frac{\pi}{2}\right).$$

Wir berechneten für

$$I_{\text{ges.}} = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot I_0 = \frac{2}{3} \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}4 \approx \underline{8{,}4 \text{ Teilchen/cm}^2 \cdot \text{min.}}$$

Die Messungen wurden im Keller des Instituts durchgeführt (weiche Komponente fehlt!).

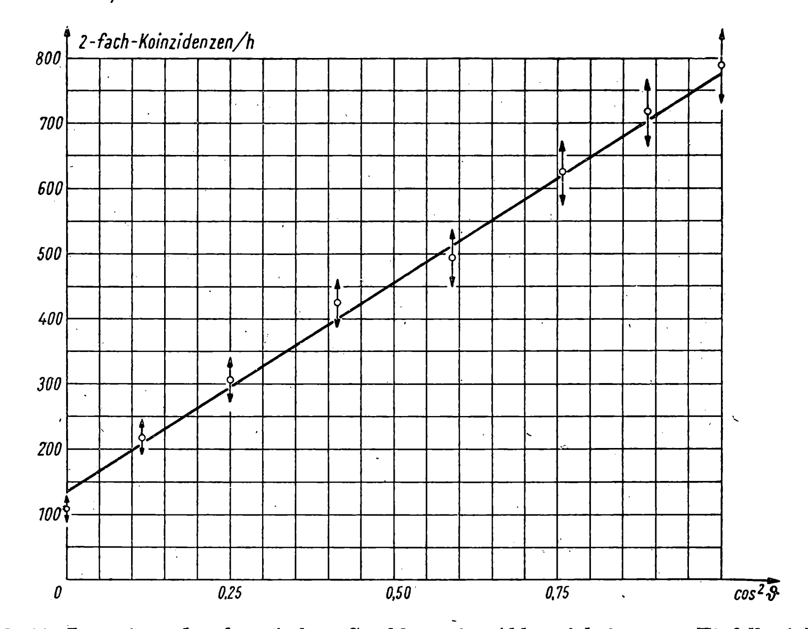


Abb. 99. Intensität der kosmischen Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel

Literatur

[1] JÁNOSSY, L., Cosmic Rays, Oxford 1950.
[2] JÁNOSSY, L., Einführung in die kosmische Strahlenforschung, Berlin 1955.
[3] BLEULER, E., and G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 355–362.
[4] HEISENBERG, W., Kosmische Strahlung, Berlin 1953.
[5] MESSERSCHMIDT, W., Kosmische Strahlung, Wissenschaftliche Annalen *5*, 87, 1956.

VII. KAPITEL: DIE AKTIVIERUNGSANALYSE

20. GRUPPE

DIE AKTIVIERUNGSANALYSE NACH DER ABSOLUTMETHODE

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6]: Die Aktivierungsanalyse ist eine Methode der Radiochemie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung unbekannter, in kleinsten Mengen (nicht mehr durch allgemein chemische Methoden erfaßbar) vorhandener Elemente.

Die Methode beruht darauf, daß bestimmte inaktive Elemente bei Bestrahlung, z. B. mit langsamen Neutronen [7] (oder auch anderen geladenen Teilchen), radioaktiv und hierdurch, wegen der empfindlichen Nachweismethoden radioaktiver Isotope, sehr gut nachweisbar werden.

Da sich bei der Reaktion mit Neutronen [7] nur die Massenzahl und nicht die Ordnungszahl des Atomkerns ändert, werden stets Isotope des Ausgangsmaterials erhalten.

Die Anwendbarkeit der Methode setzt dabei voraus, daß die Umwandlungswahrscheinlichkeit (der Aktivierungsquerschnitt) groß, die Zerfallszeit des gebildeten radioaktiven Elementes nicht zu kurz und die emittierte Strahlung gut meßbar ist.

Neben dem Hauptanwendungsgebiet, dem Nachweis von spurenhaften Verunreinigungen, wird die Aktivierungsanalyse u. a. angewendet, um mehrere Elemente nebeneinander in unzerstörten Proben zu unterscheiden, zur Bestimmung von Isotopenzusammensetzungen eines Elementes, zur Auswertung von Papierchromatogrammen.

Bringt man eine Probe geeigneter Atome in einen Fluß von langsamen Neutronen, so werden ständig künstlich radioaktive Kerne A^* gebildet. Die Zunahme dA^* der je Zeiteinheit dt gebildeten radioaktiven Kerne beträgt

$$\frac{dA^*}{dt} = f \cdot \sigma \cdot A,$$

wobei f den Neutronenfluß je cm^2 und sec, der durch die Probe hindurchgeht, σ den Aktivierungsquerschnitt und A die Anzahl der vorhandenen bestrahlten Atome des Elementes bedeuten.

Mit der Zunahme der aktiven Kerne A^* beginnen diese aber gleichzeitig mit der ihnen eigentümlichen Halbwertzeit zu zerfallen. Als Maß für die Geschwindigkeit dieser Abnahme ist die Zerfallskonstante λ eingeführt.

Die Zahl der je Zeiteinheit durch Zerfall verschwindenden Kerne A^{**} ist der Anzahl der gerade vorhandenen aktiven Kerne A^* proportional. Für die gleichzeitige Abnahme aktiver Kerne ist das Produkt $\lambda \cdot A^*$ maßgebend.

Die Geschwindigkeit $\frac{dA^*}{dt}$ der Zunahme der aktiven Kerne setzt sich also, genauer betrachtet, aus zwei Anteilen zusammen:

$$\frac{dA^*}{dt} = f\sigma A - \lambda \cdot A^*.$$

Durch Integration über die Bestrahlungszeit erhält man die Zahl der aktiven Kerne A_θ^* nach der Bestrahlungszeit $t = \theta$

$$A_\theta^* = \frac{f\sigma A(1 - e^{-\lambda\theta})}{\lambda}.$$

Unmittelbar am Ende der Bestrahlung, d. h. zu dem Zeitpunkt, wo die Probe aus der Bestrahlungsanlage herausgenommen wird und die Beobachtungszeit ϑ beginnt, hat die Aktivität, besser gesagt, die absolute Aktivität (= Anzahl der zerfallenden Atome je Zeiteinheit), N_0 den Wert

$$N_0 = \frac{dA^{**}}{dt} = \lambda \cdot A^* = f\sigma A(1 - e^{-\lambda\theta}).$$

Nach genügend langer Bestrahlung (einige Halbwertzeiten) wird Gleichgewicht zwischen Zerfall und Bildung aktiver Kerne erreicht. Von da an kann man die Aktivität nicht mehr erhöhen. Es ist „Sättigung" eingetreten.

Der Tabelle 19 entnimmt man, daß nach 7 Halbwertzeiten Bestrahlung ~99% der Sättigungsaktivität erreicht sind.

Tabelle 19

Zusammenhang zwischen Bestrahlungszeit (ausgedrückt in Halbwertzeiten) und erreichter Aktivität (ausgedrückt in Bruchteilen der Sättigungsaktivität)

Bestrahlungszeit in Halbwertzeiten	Erreichter Bruchteil der Sättigungsaktivität
0,5	0,29
1,0	0,50
2,0	0,75
5,0	0,968
7,0	0,992
10,0	0,99902

Im Falle der *Sättigungsaktivierung* gilt

$$\boxed{N_0 = f\sigma \cdot A.}$$

Ist eine bestimmte Zeit ϑ nach Entnahme der Probe verstrichen, so nimmt die Aktivität mit

$$\boxed{N = N_0 e^{-\lambda\vartheta}}$$

ab.

Im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen, erhält man für die Absolutaktivität eine mit der Zeit ϑ abfallende Gerade. Durch Rückextrapolation auf den Zeitpunkt $\vartheta = 0$ (Entnahme der Probe!) kann nach angegebener Gleichung N_0 ermittelt werden. Sind f und σ bekannt, so kann man A, die Anzahl der vorhandenen bestrahlten Atome, berechnen (hierzu Aufgabe 20.1.); sind σ und A bekannt, so kann man den Neutronenfluß f berechnen (siehe Aufgabe 20.2.).

Auf dem Wege der Aktivierungsanalyse erfolgt also die Massenbestimmung durch absolute Aktivitätsbestimmung.

In der Praxis handelt es sich bei der zu analysierenden Probe nicht um eine einheitliche Substanz, sondern mindestens um zwei Substanzen, z. B. um die zu bestimmende Verunreinigung in einer praktisch reinen Substanz.

Sind beide Substanzen aktivierbar, so erhält man eine Überlagerung von zwei Aktivitäten mit verschiedenen Intensitäten und Halbwertzeiten. Die Abfallskurve nach Beendigung der Bestrahlung setzt sich somit additiv aus zwei Exponentialfunktionen zusammen bzw. in halblogarithmischer Darstellung aus zwei Geraden verschiedener Neigung. (Sind mehrere aktivierbare Atomarten bzw. Isotope eines Elementes vorhanden, so ist die Abfallskurve aus ebensoviel Exponentialfunktionen zusammengesetzt wie verschiedene aktivierbare Atomarten bzw. Isotope vorhanden sind.)

Gelingt es, aus einem Gemisch von Aktivitäten die zugehörige Aktivität der zu bestimmenden Komponente zu isolieren, so ist die Aktivierungsanalyse anwendbar. Diese Isolierung gelingt, wenn z. B. die Halbwertzeiten sehr verschieden sind (Aufgabe 20.1. und 21.2.) oder die Energien der emittierten β-Spektren sich stark unterscheiden (Aufgabe 21.2.).

Die Empfindlichkeit der Aktivierungsanalyse hängt von dem Produkt $f \cdot \sigma$ ab.

Weiss [3] gibt an, daß in einem Fluß von 10^{12} Neutronen/cm^2s und einem Querschnitt von 10 barn (1 barn $= 10^{-24}$ cm^2) sich noch 10^{-10} g gut nachweisen lassen und daß für viele Seltene Erden ($\sigma \sim 1000$ barn) 10^{-4} g bei Verwendung einer 1-g-Ra-Be-Neutronenquelle ($f = 10^4$ Neutronen/cm^2s) nachweisbar sind.

In der folgenden Aufgabe 20.1. ist ein Beispiel für die Aktivierungsanalyse nach der Absolutmethode gegeben; die zu bestimmende Substanz hat eine kurze Halbwertzeit im Vergleich zu der anderen aktivierbaren Atomart der Probe.

20.1. Aufgabe

Bestimmung der prozentualen Verunreinigung von Dysprosium in Holmium (Absolutmethode)

20.1.1. Aufgabenstellung

In einem Holmiumoxydpräparat ist die prozentuale Verunreinigung mit Dysprosium nach der Absolutmethode der Aktivierungsanalyse mit langsamen Neutronen zu bestimmen.

Man ermittle die Halbwertzeiten für Dysprosium-165 und Holmium-166.

20.1.2. Grundlagen

Die beiden Seltenen Erden Dysprosium und Holmium lassen sich besonders schwer durch chemische Methoden bis auf 100%igen Reinheitsgrad voneinander trennen. Beide Atomarten, sowohl das stabile Dysprosium als auch das stabile Holmium, sind jedoch mit langsamen Neutronen aktivierbar. Die beim Beschuß mit langsamen Neutronen hierbei ablaufenden Kernreaktionen sind folgende:

$$^{164}\mathrm{Dy}\,(n,\gamma)\,^{165}\mathrm{Dy}$$

$$^{165}\mathrm{Ho}\,(n,\gamma)\,^{166}\mathrm{Ho}.$$

Sie führen zu zwei β- und γ-strahlenden radioaktiven Isotopen der stabilen Ausgangselemente.

Die Abb. 100 und 101 zeigen die Zerfallsschemas der aktivierten Atomkerne.

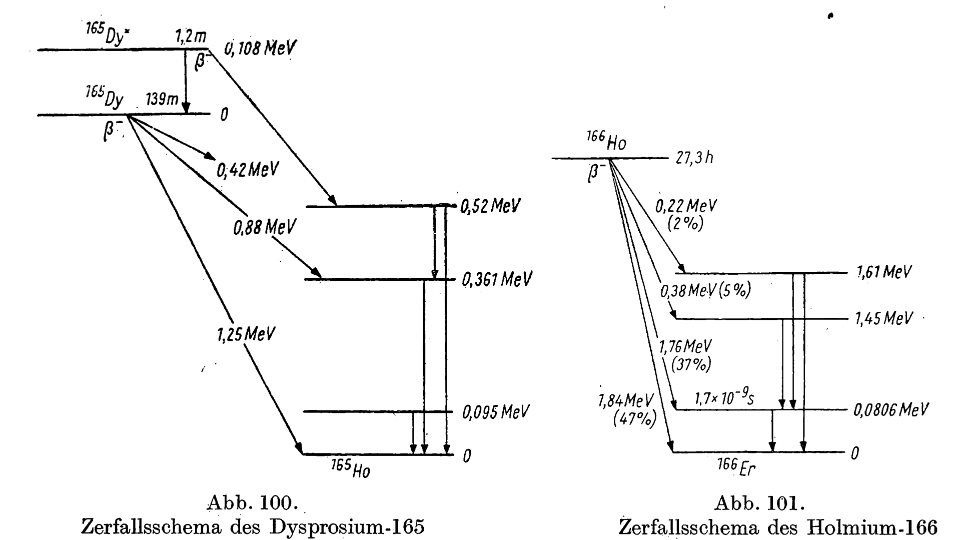


Abb. 100.
Zerfallsschema des Dysprosium-165

Abb. 101.
Zerfallsschema des Holmium-166

Diese beiden Seltenen Erden haben für einen Praktikumsversuch ideale Eigenschaften. Die Halbwertzeiten der aktivierten Atomkerne sind gut zu unterscheiden und liegen in einer Größenordnung, die eine nicht allzulange Bestrahlungszeit erfordern und andererseits zur Durchführung des Versuchs auch nicht zu kurz sind.

Die atomaren Aktivierungsquerschnitte sind groß genug, um mit einer 500-mg-Radium-Beryllium-Neutronenquelle arbeiten zu können.

Sie betragen für das gebildete $^{165}\mathrm{Dy}: \sigma_{\mathrm{atom.}} = 725 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^2$ und für das gebildete $^{166}\mathrm{Ho}: \sigma_{\mathrm{atom.}} = 60 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^2$.

Der *atomare* Aktivierungsquerschnitt bezieht sich auf das bestrahlte Element (Isotopengemisch); der *isotope* Aktivierungsquerschnitt bezieht sich auf das Isotop, also hier auf reines Dysprosium-164. (Da Holmium nur aus Holmium-165 besteht, sind hier beide Aktivierungsquerschnitte gleich!)

Bringt man nun ein Gemisch aus Dysprosium und Holmium in einen Fluß langsamer Neutronen, bestrahlt bis zur Sättigungsaktivität der zu bestimmenden kurzlebigen Substanz ^{165}Dy und bestimmt die Abfallskurve des Gemisches, so erhält man in halblogarithmischer Darstellung der Zählrate z als Funktion der Zeit ϑ nach Bestrahlungsende eine Kurve a, wie in Abb. 102. Aus dieser Abfallskurve kann man, wie in Abb. 102 gezeigt, die Abfallskurven b und c für Holmium-166 und Dysprosium-165 isolieren und durch Extrapolation die Zählraten bei Bestrahlungsende ($\vartheta = 0$) ermitteln.

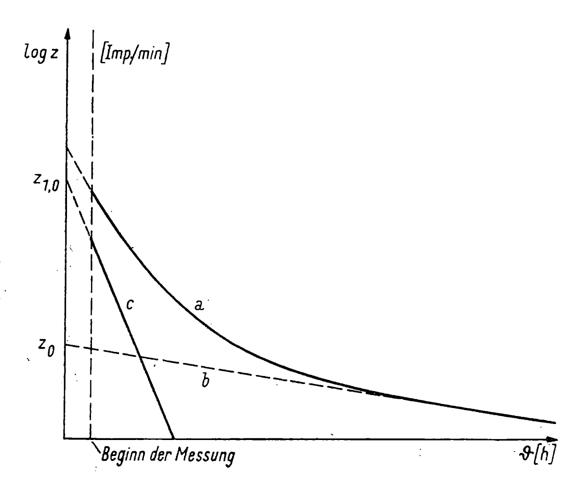


Abb. 102. Abfallskurve (a) des Gemisches aus ^{165}Dy und ^{166}Ho; Zerfallskurve des ^{166}Ho (b); Zerfallskurve des ^{165}Dy (c)

Aus den isolierten Abfallskurven sind gleichzeitig die Halbwertzeiten für ^{166}Ho und ^{165}Dy zu entnehmen.

Aus der Zählrate $z_{1,0}$ für die aktiven Dysprosiumatome zum Zeitpunkt $\vartheta = 0$ kann man auf die absolute ^{165}Dy-Aktivität $N_{1,0}$ zum Zeitpunkt $\vartheta = 0$ nach der uns schon durch Aufgabe 6.1. bekannten Beziehung

$$z_{1,0} = N_{1,0} \cdot G \cdot \varepsilon_\beta \cdot f_M \cdot f_\tau \cdot f_R \cdot f_S \cdot f_A \cdot f_U$$

schließen, wobei die einzelnen Faktoren die gleiche Bedeutung haben, wie in 6.1.2., S. 93, angegeben.

Da bis zur Sättigungsaktivität bestrahlt wurde, gilt für

$$N_{1,0} = f \cdot \sigma \cdot A_1,$$

wobei A_1 die Anzahl der bestrahlten Dysprosiumatome bedeutet.

Für die Anzahl der bestrahlten Dysprosiumatome erhält man somit

$$A_1 = \frac{1}{\sigma \cdot f} \cdot \frac{z_{1,0}}{G_1 \cdot \varepsilon_\beta \cdot f_M \cdot f_\tau \cdot f_S \cdot f_R \cdot f_A \cdot f_U}.$$

Ist die Anzahl der bestrahlten Dysprosiumatome berechnet, so kann man die Menge Dysprosium in Gramm ausrechnen. Liegt das Dysprosium als

Dysprosiumoxyd vor und befindet sich dieses als Verunreinigung in einer Probe aus Holmiumoxyd (siehe Beispiel), so kann die prozentuale Verunreinigung angegeben werden.

20.1.3. Zubehör

1 Neutronenquelle,
1 Präparat aus Holmiumoxyd (mit Dysprosium verunreinigt),
1 komplettes Zählgerät mit Zählrohrgehäuse, Bleischutz und Glockenzählrohr,
1 Stoppuhr,
1 Uhr,
1 Standardpräparat (zur Kontrolle der Apparatur!).

20.1.4. Arbeitsanleitung

Man bringe die zu aktivierende mit Dysprosium verunreinigte Holmiumoxydprobe in einen Fluß von langsamen Neutronen und bestrahle bis zur Sättigungsaktivität des ^{165}Dy (etwa 10 Halbwertzeiten!). Noch vor Beginn der Entnahme der Probe muß man die Zählvorrichtung zählbereit machen, d. h.:

a) Hochspannung mindestens eine halbe Stunde vor Meßbeginn einschalten!
b) Arbeitsspannung und Nullwert bestimmen!
c) Kontrollmessung mit dem Standardpräparat durchführen!

Erst wenn *a*, *b* und *c* erledigt sind, wird das Präparat vorsichtig aus der Neutronenquelle herausgezogen. Die Uhrzeit ist zu notieren (Ende der Aktivierung! $\vartheta = 0$!). Das Präparat wird mit *Zangen* von der Führung abgehoben und möglichst schnell zur vorbereiteten Zählanordnung gebracht. Mit der Messung wird begonnen.

Die Abfallskurve $z = f(\vartheta)$ wird nun aufgenommen.

Zunächst werden in Abständen von 10 Minuten und später von 20 Minuten Werte notiert (Kurve sofort mitzeichnen!).

Damit man im Ho-Präparat schließlich noch den reinen Anteil der Ho-Strahlung mißt, muß man etwa noch einen Tag warten, bis ^{165}Dy ganz abgeklungen ist. Am nächsten Tag wird das Ho-Präparat in Abständen von 1 h weiter gemessen. Man erhält eine ähnliche Kurve wie die Kurve *a* in Abb. 102.

Da sich diese Messung über einen größeren Zeitraum (2 Tage) erstreckt, muß unbedingt mit Hilfe des Standardpräparates die Konstanz der Zählapparatur geprüft werden. Man achte jedoch darauf, daß das Versuchspräparat hierdurch nicht in eine andere Lage zur Zählanordnung gebracht wird! (Zählrate ändert sich bei geringster Verschiebung!)

Die Auswertung der Abfallskurve erfolgt nun wie bereits in den Grundlagen 20.1.2. beschrieben.

Die zur Berechnung notwendigen Werte für f, G_1, ε_β usw. lasse man sich vom Assistenten geben.

(Näheres über die Korrekturfaktoren einer Zählrohrmessung ist der Aufgabe 6.1. zu entnehmen; der Neutronenfluß kann, wie in Aufgabe 20.2. beschrieben, ermittelt werden.)

Die Halbwertzeiten für ^{165}Dy und ^{166}Ho sind anzugeben und mit den Literaturwerten zu vergleichen.

Die Verunreinigung ist in Gramm Dysprosium und in Prozent, bezogen auf Holmium bzw. Holmiumoxyd, anzugeben.

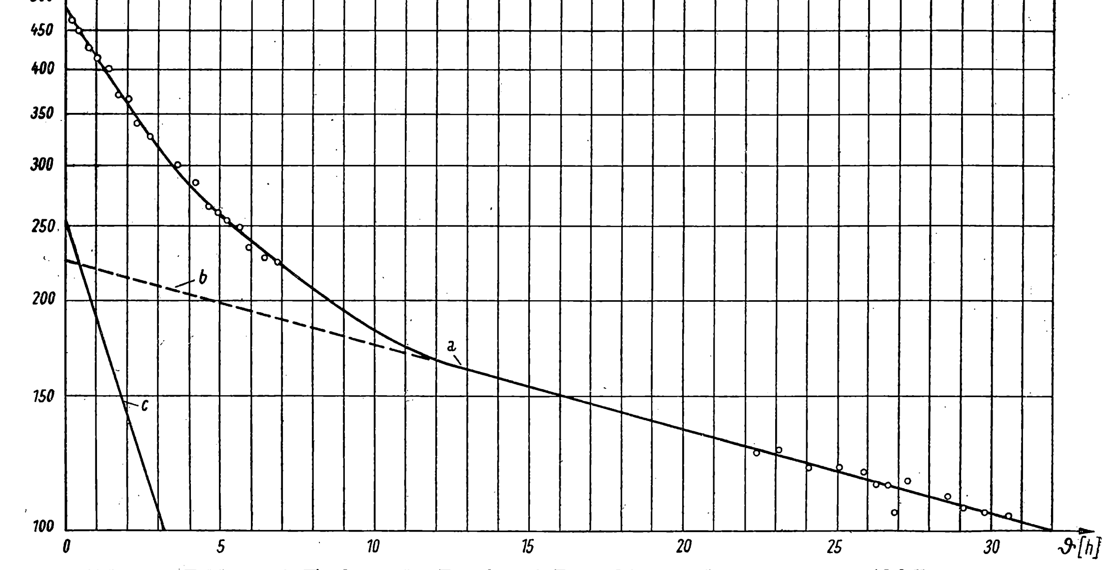


Abb. 103. Zählrate als Funktion der Zeit ϑ nach Bestrahlungsende; a) gemessene Abfallskurve, b) Abfallskurve für ^{166}Ho, c) Abfallskurve für ^{165}Dy

20.1.5. Beispiel

Wir bestrahlten eine 100-mg-Holmiumoxydprobe (mit Dysprosiumoxyd verunreinigt) 24 h in einem Strom langsamer Neutronen (500-mg-Ra-Be-Quelle) mit einem Neutronenfluß $f = 0{,}24 \cdot 10^4$ Neutronen je cm² je sec.

(Den Neutronenfluß bestimmten wir selbst, wie in Aufgabe 20.2. angegeben.)

Nach Entnahme der Probe ($\vartheta = 0$) brachten wir diese in unsere vorher zählbereit gemachte Glockenzählrohranordnung und begannen nach 10 Minuten zum Zeitpunkt $\vartheta = 0{,}166$ h mit der Aufnahme der ersten Zählrate. Jede Zählrate wurde 2—3mal hintereinander bestimmt und die mittlere Zählrate zur mittleren Zeit ϑ für die graphische Darstellung Abb. 103 verwendet.

Die Messungen wurden am ersten Tage in Abständen von 10 und 20 Minuten und am zweiten Tage nur noch in Abständen von 20 Minuten und mehr gemacht. Als Standardpräparat zur Kontrollmessung der Apparatur verwendeten wir ein Uranglas. Abb. 103 zeigt die gemessene Abfallskurve *a*, die Abfallskurve *b*

für ^{166}Ho und durch Differenzbildung die Abfallskurve c für ^{165}Dy. Wir entnehmen der Abfallskurve für Holmium-166 eine Halbwertzeit $T_{1/2} = 27{,}3$ h (Literaturwert 27,3 h) und der Abfallskurve für Dysprosium-165 eine Halbwertzeit $T_{1/2} = 2{,}35$ h (Literaturwert 2,32 h).

Man entnimmt der Abb. 103c weiterhin, daß zum Zeitpunkt $\vartheta = 0$ (Ende der Aktivierung) $z_{1,0} = 255$ Imp./min von der kurzlebigen Komponente herrühren. Nach der Gleichung in 20.1.2. kann man die absolute Aktivität $N_{1,0}$ der radioaktiven Dysprosiumatome berechnen. Da bei Sättigungsaktivierung $N_{1,0} = f \cdot \sigma \cdot A_1$ ist, erhält man für die im Präparat vorhandene Anzahl von Dysprosiumatomen A_1:

$$f_\tau = \varepsilon_\beta = f_M = f_U \approx 1$$

$$f_S = 0{,}95$$

$$f_R = 1{,}03 \pm 0{,}02$$

$$f_A = 0{,}95 \pm 0{,}03$$

$$1/G = 7{,}5$$

$$f = 0{,}24 \cdot 10^4 \cdot 60 \text{ Neutronen/cm}^2 \cdot \text{min}$$

$$A_1 = \frac{1}{\sigma \cdot f} \cdot \frac{z_{1,0}}{G_1 \cdot \varepsilon_\beta \cdot f_M \cdot f_\tau \cdot f_S \cdot f_R \cdot f_A \cdot f_U}$$

$$A_1 = \frac{1}{725 \cdot 10^{-24} \cdot 0{,}24 \cdot 10^4 \cdot 60} \cdot \frac{255}{1/7{,}5 \cdot 0{,}95^2 \cdot 1{,}03}$$

$$= 1{,}97 \cdot 10^{19} \text{ Dysprosiumatome.}$$

Der Atomzahl A_1 entsprechen $\frac{162{,}51 \cdot 1{,}97 \cdot 10^{19}}{6{,}025 \cdot 10^{23}} = 0{,}0053$ g Dy

(Atomgewicht von Dysprosium = 162,51, LOSCHMIDTsche Zahl = $6{,}025 \cdot 10^{23}$).

Da das Dysprosium, genau wie das Holmium, in einer Verbindung als Oxyd vorliegen, erhält man die Gewichtsmenge Dy_2O_3 in der Probe aus dem Ansatz

$$\frac{x \text{ g } Dy_2O_3}{0{,}0053 \text{ g Dy}} = \frac{373{,}02 \text{ g } Dy_2O_3}{162{,}51 \text{ g Dy}}$$

$$x = \frac{373{,}02 \cdot 0{,}0053}{162{,}51} = \underline{0{,}0121_7 \text{ g } Dy_2O_3}.$$

Das bestrahlte verunreinigte Holmiumoxydpräparat hatte ein Gewicht von 100 mg.

Hieraus ergibt sich, daß das Holmiumoxydpräparat zu 12,17% aus Dysprosiumoxyd besteht. (Dieses war ein speziell für den Praktikumsversuch hergestelltes Präparat mit großer Dysprosiumverunreinigung.)

20.2. Aufgabe

Bestimmung des Neutronenflusses

20.2.1. Aufgabenstellung

Der Neutronenfluß ist durch Aktivierung einer bekannten Menge reinen Dysprosiums aus der absoluten Aktivität zu ermitteln. (Man bestimme zur Kontrolle die Halbwertzeit des aktivierten Isotops aus der Zerfallskurve.)

20.2.2. Grundlagen

Ist die absolute Aktivität eines Dysprosiumpräparates mit bekanntem atomarem Reaktionsquerschnitt und von bekanntem Gewicht zum Zeitpunkt der Sättigungsaktivierung bekannt, so kann man unter Zuhilfenahme der Beziehung

$$N_0 = \sigma \cdot f \cdot A$$

den Neutronenfluß bestimmen.

Es ist allerdings hierzu wieder, genau wie in Aufgabe 20.1., eine absolute Aktivitätsbestimmung zur Ermittlung von N_0 aus der gemessenen Zählrate des bestrahlten Präparates notwendig.

20.2.3. Zubehör

1 Neutronenquelle,
1 Präparat aus reinem Dysprosiumoxyd (bekanntes Gewicht),
1 komplettes Zählgerät mit Zählrohrgehäuse, Bleischutz und Glockenzählrohr,
1 Stoppuhr,
1 Uhr,
1 Standardpräparat (zur Kontrolle der Apparatur!).

20.2.4. Arbeitsanleitung

Man arbeitet genau nach demselben Verfahren wie in Aufgabe 20.1.4. beschrieben.

Man erhält hier jedoch direkt die Abfallskurve für Dysprosium-165 und braucht daher nur einige Stunden den Abfall zu verfolgen (es genügen 6 h).

Die Ermittlung der absoluten Aktivität N_0 zum Zeitpunkt $\vartheta = 0$ erfolgt wie in Aufgabe 20.1. beschrieben.

Aus dem Gewicht der Dysprosiumoxydprobe kann die Atomzahl A der bestrahlten Dysprosiumatome berechnet werden. Der atomare Reaktionsquerschnitt für das gebildete ^{165}Dy wird der Literatur zu $725 \cdot 10^{-24}$ cm^2 entnommen. Man kann somit f berechnen nach

$$\boxed{f = \frac{N_0}{\sigma \cdot A}.}$$

20.2.5. Beispiel

Wir brachten ein 100,2-mg-Dy_2O_3-Präparat in den Neutronenfluß einer 500-mg-Ra-Be-Quelle und bestrahlten bis zur Sättigungsaktivität (24 h). Die Abfallskurve der Probe wurde in einer Glockenzählrohranordnung ausgemessen und die Zählrate z als Funktion der Zeit ϑ ($\vartheta = 0$, Entnahme der Probe) graphisch dargestellt. Abb. 104 zeigt das Ergebnis. Durch Extrapolation erhielten wir für die Zählrate zum Zeitpunkt $\vartheta = 0$: 4200 Imp./min.

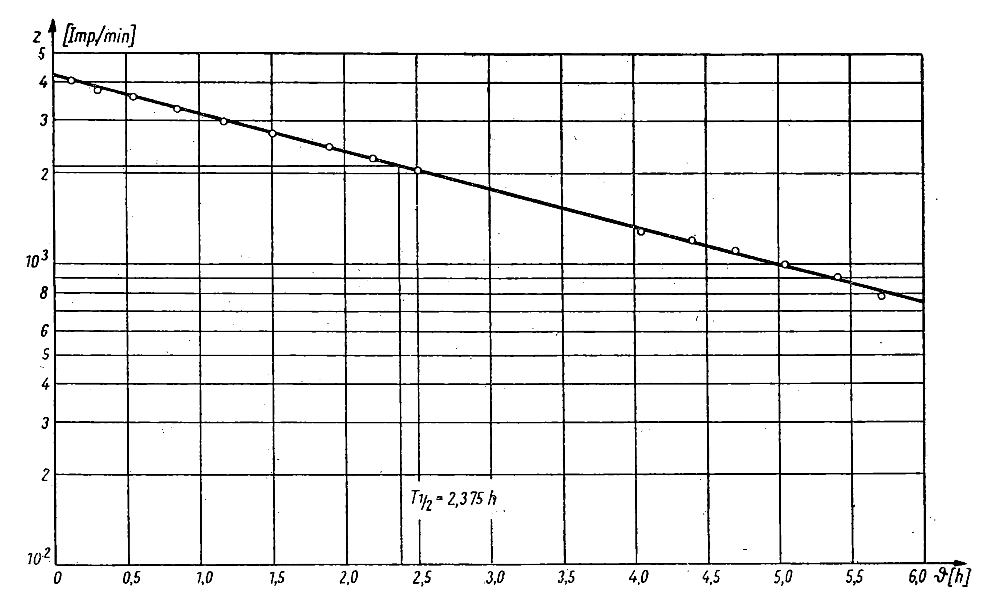


Abb. 104. Abfallskurve der reinen Dy_2O_3-Probe nach Bestrahlung mit langsamen Neutronen

Man entnimmt der gemessenen Abfallskurve außerdem eine Halbwertzeit $T_{1/2} = 2{,}37_5$ h in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $T_{1/2} = 2{,}31$ h für ^{165}Dy.

Berechnung der Absolutaktivität N_0:

$$z_0 = N_0 \cdot G \cdot \varepsilon_\beta \cdot f_M \cdot f_\tau \cdot f_S \cdot f_R \cdot f_A \cdot f_U$$

$$f_S = 0{,}95$$

$$f_A = 0{,}95$$

$$f_R = 1{,}03$$

$$\frac{1}{G} = 7{,}5$$

$$f_\tau = \varepsilon_\beta = f_M = f_U \approx 1$$

$$N_0 = \frac{z}{G \cdot f_S \cdot f_E \cdot f_A}$$
$$= \frac{4200}{\frac{1}{7{,}5} \cdot 0{,}95^2 \cdot 1{,}03}$$
$$= 3{,}39 \cdot 10^4 \text{ Zerfälle/min}$$
$$= 565 \text{ Zerfälle/sec.}$$

Bestimmung der Atomzahl A des aktivierten Dysprosiums: Die Rechnung ergab, daß 100,2 mg Dy_2O_3

0,0874 g Dysprosium enthalten

und daß dies einer Atomzahl von

$3{,}23 \cdot 10^{20}$ entspricht

(Atomgewicht Dy = 162,51; Mol.-Gew. Dy_2O_3 = 373,02; LOSCHMIDTsche Zahl = $6{,}025 \cdot 10^{23}$).

Berechnung des Neutronenflusses f:

$$f = \frac{N_0}{\sigma \cdot A} = \frac{565}{725 \cdot 10^{-24} \cdot 3{,}24 \cdot 10^{20}}$$

$$\underline{\underline{f = 0{,}24 \cdot 10^4 \text{ Neutronen/cm}^2 \cdot \text{sec.}}}$$

Literatur

[1] HECHT, F., und M. K. ZACHERL, Handbuch der mikrochemischen Methoden Bd. II, Wien 1955, S. 161—197 (Beitrag von E. BRODA und T. SCHÖNFELD).
[2] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Berlin 1956, S. 83—98.
[3] WEISS, C. F., Chem. Techn. *9*, 262, 1957.
[4] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957, S. 220—223.
[5] GÖTTE, H., Microchemica Acta *1*, 27, 1956.
[6] HERR, W., Angew. Chem. *64*, 679, 1952.
[7] WLASSOW, N. A., Neutronen, Berlin 1959

21. GRUPPE

DIE AKTIVIERUNGSANALYSE NACH DER RELATIVMETHODE

Einführung [1], [2], [3], [4], [5], [6]: Die in Aufgabengruppe 20 beschriebene Methode der Aktivierungsanalyse durch absolute Aktivitätsmessungen ist nicht sehr einfach durchzuführen. Man braucht hierzu eine große Zahl von Korrekturgrößen, deren Bestimmung sehr zeitraubend ist.

Man kann die Absolutmethode der Aktivitätsbestimmung umgehen, indem man die Aktivität relativ zu der einer Probe des gleichen Materials von bekannter Atomzahl bestimmt. Diese Vergleichsprobe muß natürlich unter genau gleichen Bedingungen bestrahlt und gemessen werden wie die zu analysierende Probe.

Bei Verwendung der Relativmethode genügt es, wenn die Zählraten aus dem reinen Vergleichspräparat z_2 und aus dem verunreinigten Präparat für die Verunreinigung z_1 zu einem bestimmten Zeitpunkt bekannt sind. Dann ist für die zu bestimmende Verunreinigung die Anzahl der Atome

$$A_1 = A_2 \frac{z_1}{z_2},$$

wenn A_2 die Anzahl der Atome des Vergleichspräparates ist.

In den folgenden drei Aufgaben werden Beispiele für die Aktivierungsanalyse nach der Relativmethode gegeben.

21.1. Aufgabe

Bestimmung der prozentualen Verunreinigung von Dysprosium in Holmium (Relativmethode)

21.1.1. Aufgabenstellung

In einem Holmiumoxydpräparat ist die prozentuale Verunreinigung mit Dysprosium nach der Relativmethode der Aktivierungsanalyse mit langsamen Neutronen [7] zu bestimmen.

Man ermittle die Halbwertzeiten für ^{165}Dy und ^{166}Ho.

21.1.2. Grundlagen

Die nähere Beschreibung der Eigenschaften der beiden Seltenen Erden Dysprosium und Holmium ist bereits in den Grundlagen zu Aufgabe 20.1. erfolgt.

Aktiviert man zwei Proben einer Atomart unter völlig gleichen Bedingungen und führt die Messungen der Abfallskurven unter völlig gleichen Bedingungen durch, so erhält man für die Absolutaktivitäten der beiden Proben zum Zeitpunkt $\vartheta = 0$

$$N_{1,0} = f \cdot \sigma \cdot A_1$$

und

$$N_{2,0} = f \cdot \sigma \cdot A_2 .$$

Das Verhältnis der Aktivitäten beider Proben wird somit

$$\frac{N_{1,0}}{N_{2,0}} = \frac{A_1}{A_2} .$$

Da gleiche Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Zählraten vorliegen, erhält man

$$\frac{N_{1,0}}{N_{2,0}} = \frac{z_1 \cdot G \cdot \varepsilon_\beta \cdot f_M \cdot f_\tau \cdot f_R \cdot f_A \cdot f_U}{z_2 \cdot G \cdot \varepsilon_\beta \cdot f_M \cdot f_\tau \cdot f_R \cdot f_A \cdot f_U} = \frac{A_1}{A_2}$$

$$\frac{N_{1,0}}{N_{2,0}} = \frac{z_{1,0}}{z_{2,0}} = \frac{A_1}{A_2} .$$

Ist A_2 die Atomzahl der bekannten Vergleichsprobe und A_1 die Atomzahl der unbekannten Probe, so erhält man

$$\boxed{A_1 = A_2 \cdot \frac{z_{1,0}}{z_{2,0}} .}$$

Es kommt also nur auf das Verhältnis der Zählraten an. Da das Verhältnis der Zählraten zu jedem beliebigen Zeitpunkt ϑ gleichbleibt (da gleiche radioaktive Isotope! gleiche Zerfallszeiten!), braucht man also nur die Zählraten beider Präparate zu einem beliebigen, aber gleichen Zeitpunkt nach Bestrahlungsende zu kennen, d.h., es gilt auch

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{z_{1,\vartheta}}{z_{2,\vartheta}} .$$

21.1.3. Zubehör

1 Neutronenquelle,
1 Präparat aus Holmiumoxyd (mit Dysprosium verunreinigt),
1 Präparat aus reinem Dysprosiumoxyd,
1 komplettes Zählgerät mit Zählrohrgehäuse, Bleischutz und Glockenzählrohr (eventuell 2 vollkommen identische Zählanordnungen),
1 Uhr,
1 Stoppuhr,
1 Standardpräparat (zur Kontrolle der Apparatur).

21.1.4. Arbeitsanleitung

Das Vergleichspräparat aus Dy_2O_3 und das zu untersuchende Präparat aus Ho_2O_3 (beide möglichst gleichmäßig auf die Unterlage aufgebracht),

werden gleichzeitig in den Neutronenstrom gebracht (gleicher Neutronenfluß vorausgesetzt!) und etwa einen Tag bestrahlt. Vom Dysprosium-165 liegt dann bereits Sättigungsaktivität vor, während vom Holmium-166 erst die Hälfte der Sättigungsaktivität erreicht ist.

Man entnimmt gleichzeitig beide Präparate und bringt sie in zwei vollkommen identische Zähleinrichtungen, die, wie in 20.1.4. beschrieben, zählbereit gemacht sind. Man mißt nun am besten gleichzeitig mit beiden Apparaturen die Abfallskurven und erhält zwei Kurven wie in Abb. 103 und 104 gezeigt. Die Messung der Abfallskurve der reinen Vergleichsprobe kann nach einigen Stunden beendet werden.

Die Zerfallskurve des verunreinigten Holmiumpräparates muß man jedoch, wie in Aufgabe 20.1. beschrieben, über zwei Tage verfolgen, um die Zerfallskurve des Dysprosiums durch Differenzbildung aus der gemessenen Kurve und der Holmiumabfallskurve zu erhalten (Abb. 103). Man entnimmt nun einen Wert z_1 aus der Dysprosiumkurve des verunreinigten Holmiumpräparates zur Zeit ϑ und einen Wert z_2 aus der Abfallskurve des Vergleichspräparates zur gleichen Zeit ϑ und erhält sofort die Zahl der als Verunreinigung vorliegenden Dy-Atome im Holmiumoxyd nach $A_1 = A_2 \frac{z_1}{z_2}$.

(Die Zahl der Dy-Atome im Vergleichspräparat kann man berechnen, da die Gewichtsmenge bekannt ist.)

Mißt man, wie es hier vorgeschlagen wird, mit zwei verschiedenen Anordnungen gleichzeitig, so muß natürlich unbedingt beachtet werden, daß auch tatsächlich alle Faktoren, wie Geometriefaktor G, Zählrohrempfindlichkeit ε_β usw. bei beiden Messungen gleich sind. Liegen z. B. verschiedene Geometriefaktoren G_1 und G_2 für beide Meßanordnungen vor, so muß man diese berücksichtigen und erhält

$$A_1 = A_2 \frac{z_1}{z_2} \frac{G_2}{G_1}.$$

Aus dem erhaltenen Wert für A_1 ist die unbekannte Menge der Dysprosiumverunreinigung in Milligramm und in Prozenten der Menge des Holmiums anzugeben.

Steht nur eine Meßanordnung zur Verfügung, so muß man nacheinander bestrahlen und nacheinander messen. Es empfiehlt sich, auch nacheinander zu arbeiten, wenn nicht unter völlig gleichen Bedingungen (gleiches f!) gleichzeitig beide Proben bestrahlt werden können.

21.1.5. Beispiel

Da wir die Aufgaben 20.1., 20.2. und 21.1. gleichzeitig durchführten, entnehmen wir die Werte zur Ermittlung der Dysprosiumverunreinigung in einem Holmiumpräparat nach der Relativmethode den bereits vorliegenden Kurven der Abb. 103 und 104. (Beide Präparate waren gleichzeitig bestrahlt und unter gleichen Bedingungen gemessen worden.)

Wir entnehmen der Abb. 103 einen Wert $z_{1,0} = 225$ Imp./min aus der Abfallskurve der kurzlebigen Komponente zur Zeit $\vartheta = 0$ und der Abb. 104 einen

Wert $z_{2,0} = 4200$ Imp./min der Abfallskurve der reinen Dysprosiumoxydvergleichsprobe. Es gilt unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen die einfache Beziehung

$$A_1 = A_2 \cdot \frac{z_{1,0}}{z_{2,0}}.$$

Die Anzahl der Dysprosiumatome in der 100,2-mg-Dy_2O_3-Vergleichsprobe wurde bereits in Aufgabe 20.2. zu $3{,}23 \cdot 10^{20}$ berechnet.

Somit wird

$$A_1 = 3{,}23 \cdot 10^{20} \cdot \frac{255}{4200} = 196 \cdot 10^{17} \text{ Atome.}$$

$6{,}025 \cdot 10^{23}$ Atome entsprechen 162,51 g Dysprosium; $196 \cdot 10^{17}$ Atome entsprechen x g Dysprosium.

$$x = \frac{196 \cdot 10^{17} \cdot 162{,}51}{6{,}025 \cdot 10^{23}} = 0{,}00530 \text{ g Dy}$$

$$\frac{373{,}02 \text{ g } Dy_2O_3}{162{,}51 \text{ g Dy}} = \frac{x \text{ g } Dy_2O_3}{0.0053 \text{ g Dy}}$$

$$\underline{x = 0{,}0122 \text{ g } Dy_2O_3.}$$

Die Verunreinigung beträgt 12,2 % (bezogen auf das 100-mg-Ho_2O_3-Präparat). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem nach der Absolutmethode ermittelten Wert von 12,17 %.

21.2. Aufgabe

Die Silberschnellanalyse

21.2.1. Aufgabenstellung

Es soll der Silbergehalt einer Analysenprobe durch Aktivierung mit langsamen Neutronen in einer Ra-Be-Quelle [(n, γ)-Reaktion] nach der Relativmethode bestimmt werden. Auf halblogarithmischem Papier ist die Abfallskurve aufzutragen, die Halbwertzeit des ^{108}Ag ist graphisch zu ermitteln und der Silbergehalt zu berechnen.

21.2.2. Grundlagen [8], [9]

Silber besteht aus 2 stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 107 und 109. Durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen entstehen zwei radioaktive Isotope, das ^{108}Ag mit 2,3 min und das ^{110}Ag mit 22 sec Halbwertzeit, das mit $^{110}Ag^*$, Halbwertzeit 253 Tage, ein Isomerenpaar bildet.

$$^{107}Ag\,(n, \gamma)\,^{103}Ag$$

$$^{109}Ag\,(n, \gamma)\,^{110}Ag.$$

Abb. 105 zeigt das Zerfallsschema des hier interessierenden ^{108}Ag.

Infolge der relativ hohen Einfangsquerschnitte der Silberisotope für thermische Neutronen ($\sim$ 40 barn; 1 „barn“ = 10^{-24} cm²) können Analysen schon mit sehr kleinen Laboratoriumsneutronenquellen in wenigen Minuten durchgeführt werden. Die Methode eignet sich daher in hohem Maße für Schnellanalysen des Silbers in Erzen und Legierungen, die routinemäßig durchgeführt werden können.

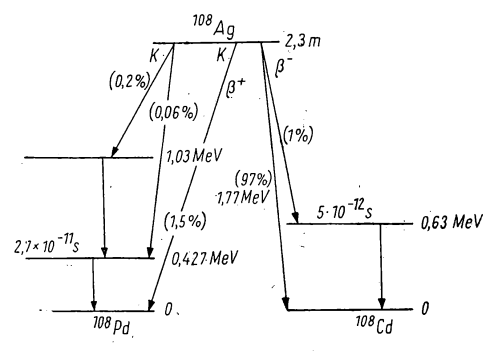


Abb. 105. Zerfallsschema des Ag-108

Es kann hierbei wieder, wie in Aufgabe 21.1., nach der Relativmethode verfahren werden, wenn eine Vergleichsprobe unter gleichen Bedingungen bestrahlt und gemessen wird. Für eine Probe mit der Atomzahl A, die in einen Neutronenfluß f gebracht wird und bis zur Sättigungsaktivierung des zu bestimmenden radioaktiven Isotops bestrahlt wird, hat die absolute Aktivität N_0 den Wert

$$N_0 = f \cdot \sigma \cdot A,$$

wenn σ der atomare Aktivierungsquerschnitt des zu messenden Isotops ist. Die Gewichtsmenge der bestrahlten Atome wird somit

$$W = \frac{N_0 \cdot M}{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot f \cdot \sigma}.$$

(Wird nicht bis zur Sättigungsaktivierung, sondern nur eine Zeit θ bestrahlt, so gilt

$$W = \frac{N_0 \cdot M}{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda\theta})},$$

wobei λ die Zerfallskonstante des betreffenden Isotops ist.)

Die Absolutbestimmung von W erfordert Kenntnis einer Reihe oft sehr schwer zugänglicher Größen, wie Zerfallskonstante, Wirkungsquerschnitt, Neutronenfluß, absolute Aktivität.

In der Praxis wird deshalb meist mit Vergleichsmethoden gearbeitet. Dabei werden Eichproben (II) (deren Zusammensetzung genau bekannt ist) unter den gleichen Bedingungen wie die Analysenprobe (I) bestrahlt und die erzeugten Aktivitäten miteinander verglichen. Wichtig ist, daß alle Proben dem gleichen Neutronenfluß ausgesetzt sind.

Dann gilt die Gleichung

$$\frac{W_{\text{I}}}{W_{\text{II}}} = \frac{z_{\text{I}}}{z_{\text{II}}},$$

wenn z_{I} und z_{II} zum gleichen Zeitpunkt nach Bestrahlungsende gemessene Zählraten der beiden Proben sind.

21.2.3. Zubehör

1 Neutronenquelle (Ra-Be-Quelle),
1 Analysenprobe mit unbekanntem Ag-Gehalt (I),
1 Vergleichsprobe mit bekanntem Ag-Gehalt (II),
2 Petrischalen,
2 Stoppuhren,
1 komplette Meßanordnung.

21.2.4. Arbeitsanleitung

Wegen der kurzen Halbwertzeiten muß die Analyse sehr schnell, am besten von zwei Personen ausgeführt werden. Die beiden Versuchssubstanzen I und II (Analysenprobe und Vergleichsprobe) werden nacheinander je 15—20 Minuten mit einer Ra-Be-Quelle bestrahlt.

Während sich die eine Person zur Neutronenquelle begibt, bereitet die zweite die Meßapparatur vor und bestimmt den Nullwert. Zuerst wird die Vergleichsprobe bestrahlt. Man setzt die Stoppuhr bei Bestrahlungsende in Gang und bringt Präparat und Uhr zum Zählgerät. Die Messung soll spätestens 2 Minuten nach Bestrahlungsende beginnen. Bis dahin ist die kurzlebige ^{110}Ag-Aktivität mit 22 Sekunden Halbwertzeit praktisch abgeklungen. Der Abfall des ^{108}Ag soll 12—15 Minuten verfolgt werden, indem die Impulszahlen in Abständen von einer Minute abgelesen werden. Mit der Analysensubstanz wird anschließend in analoger Weise verfahren.

Man zeichnet die Abfallskurven $(z = f(\vartheta))$ für beide Proben, extrapoliert die Zählraten (^{108}Ag) auf Bestrahlungsende ($\vartheta = 0$) und bestimmt die Halbwertzeit $T_{1/2}$.

Die Werte für $T_{1/2}$ aus beiden Kurven sind miteinander zu vergleichen. Wie gut ist die Übereinstimmung mit dem Literaturwert für ^{108}Ag?

Wieviel Silber befindet sich in der Analysenprobe I? (Angaben in Milligramm bzw.Gewichtsprozenten.)

Gegeben werden vom Assistenten Werte für das Gewicht der Probe I, das Gewicht der Probe II, den Silbergehalt in Probe II (in Milligramm bzw. Gewichtsprozenten).

21.2.5. Beispiel

^{108}Ag emittiert β-Teilchen mit der Maximalenergie von 2,8 MeV. Es wurden Analysenpräparate verwandt, die Schichtdicken von 200 mg/cm^2 hatten und Messungen bei „unendlicher“ Schichtdicke erlaubten.

Das Vergleichspräparat hatte ein Gewicht von 650,1 mg bei 3,14 cm^2 Oberfläche. Der Silbergehalt betrug 35,6% Ag. Die Analysenprobe hatte bei

3,14 cm² Oberfläche ein Gewicht von 650,2 mg. Die Proben wurden nacheinander bestrahlt und mit einem Glockenzählrohr gemessen. Abb. 106 zeigt die

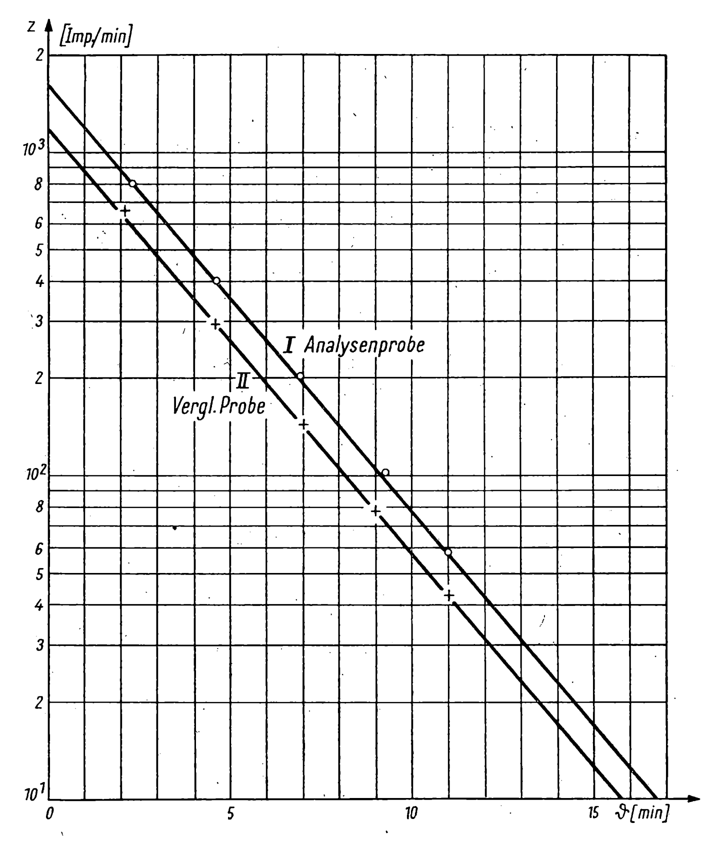


Abb. 106. Abfallskurven der beiden bestrahlten Silberproben

beiden Abfallskurven. Anhand der auf Bestrahlungsende extrapolierten Zählraten wird der Ag-Gehalt der Analysenprobe berechnet

$$\frac{35{,}6\,\%\ \mathrm{Ag}_{\text{Vergl. Probe}}}{x\,\%\ \mathrm{Ag}_{\text{Analys. Probe}}} = \frac{1180\ \text{Imp./min}}{1600\ \text{Imp./min}}$$

$$x = \frac{35{,}6}{11{,}8} \cdot 16 = \underline{50{,}08\,\%\ \mathrm{Ag}.}$$

Man entnimmt den Kurven der Abb. 106 eine Halbwertzeit $T_{1/2}$ für ^{108}Ag von 2,2 min (Literaturwert 2,3 min).

21.3. Aufgabe

Bestimmung der prozentualen Verunreinigung von Europium in Samarium

21.3.1 Aufgabenstellung

21.3.1.1. Ein reines Europiumoxyd- und ein reines Samariumoxydpräparat sind mit langsamen Neutronen zu aktivieren und Absorptionskurven mit Aluminium aufzunehmen.

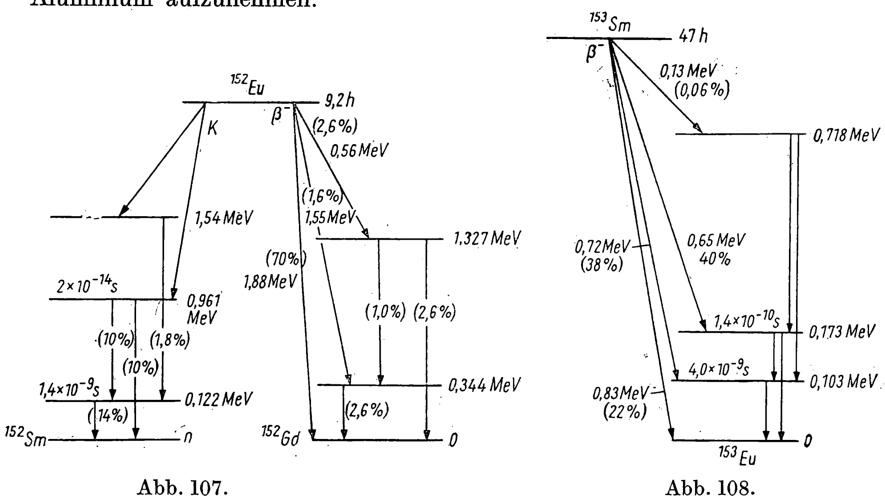


Abb. 107.
Zerfallsschema des Europium-152

Abb. 108.
Zerfallsschema des Samarium-153

21.3.1.2. Ein mit Eu_2O_3 verunreinigtes Sm_2O_3-Präparat und ein reines Eu_2O_3-Präparat sind unter gleichen Bedingungen zu aktivieren; unter gleichen Bedingungen sind Zählratenbestimmungen unter Einschaltung eines Filters zur Trennung der Strahlung beider Radioelemente durchzuführen. Der Gehalt an Europiumoxyd ist nach der Relativmethode zu ermitteln.

21.3.2. Grundlagen

Die beiden Seltenen Erden Europium und Samarium lassen sich schwer trennen. Beide Atomarten sind jedoch mit langsamen Neutronen aktivierbar, wobei die erzeugten radioaktiven Isotope, das ^{153}Sm und das ^{152}Eu Strahlung sehr unterschiedlicher Energien aufweisen. In Abb. 107 und 108 sind die Zerfallsschemas der hier interessierenden aktivierten Kerne gezeigt. (Das gebildete energiereiche radioaktive ^{155}Sm mit $T_{1/2} = 24$ Minuten und verhältnismäßig sehr geringem Aktivierungsquerschnitt wird nicht mitgemessen, wenn man mit der Messung genügend lange, d. h., bis die Aktivität abgeklungen ist, wartet.)

Die β- und γ-Strahlung des ^{152}Eu ist viel härter als die β- und γ-Strahlung des ^{153}Sm. Durch Zwischenschalten eines Filters geeigneter Dicke gelingt es, die Strahlung des ^{153}Sm vollkommen zu absorbieren, so daß nur noch Strahlung vom ^{152}Eu hindurchgelangt.

Auf diese Weise kann man auch die Aktivierungsanalyse anwenden, wenn die aktivierten Atome sehr ähnliche bzw. gleiche Zerfallszeiten haben.

21.3.3. Zubehör

1 Neutronenquelle,
1 Samariumoxydpräparat mit Europiumoxyd verunreinigt,
1 reines Europiumoxydpräparat,
1 reines Samariumoxydpräparat,
1 Glockenzählrohrmeßanordnung, komplett,
1 Satz Aluminiumabsorber,
1 Stoppuhr, 1 Uhr.

21.3.4. Arbeitsanleitung

21.3.4.1. Zunächst muß die Dicke eines Filters bestimmt werden, das die Samariumstrahlung absorbiert und die Europiumstrahlung noch in genügender Intensität durchläßt.

Hierzu bringt man eine reine Europiumprobe und eine reine Samariumprobe in den Neutronenfluß zur Aktivierung. Nach Entnahme der Proben beginnt man mit der Aufnahme der Absorptionskurven (Zählrate als Funktion der Absorberdicke, Aluminium in mg/cm²) und zeichne die Absorptionskurven wie üblich $\log \frac{I_x}{I_0} = \log \frac{z_x}{z_0} = f(x)$ auf halblogarithmischem Papier. (z_x = Zählrate bei Absorberdicke x; z_0 = Zählrate bei Absorberdicke Null; Nullwerte berücksichtigen!)

Natürlich muß man die gemessenen Zählraten alle auf den gleichen Zeitpunkt ϑ nach Bestrahlungsende beziehen, am besten man rechnet auf das Bestrahlungsende (Entnahme der Proben!) $\vartheta = 0$ um unter Verwendung der Beziehung

$$z_\vartheta = z_{\vartheta=0} \cdot e^{-\lambda\vartheta}.$$

Die Zerfallskonstanten λ für ^{152}Eu und ^{153}Sm kann man aus den gegebenen Halbwertzeiten berechnen. (^{155}Sm berücksichtigen, genügend lange warten!)

21.3.4.2. Mit der auf diese Weise ermittelten Filterschicht führt man nun die Zählratenbestimmung der eigentlichen Aktivierungsanalyse (Relativmethode) durch.

Man bringe die zu untersuchende Probe (I) aus Sm_2O_3 (mit Eu_2O_3 verunreinigt) und eine Vergleichsprobe (II) aus Eu_2O_3 in den gleichen Neutronenfluß und aktiviere am besten wieder bis zur Sättigungsaktivität des ^{152}Eu (jedoch nicht unbedingt notwendig).

Nach Entnahme der Proben ($\vartheta = 0$) führe man mit beiden Proben unter gleichen Meßbedingungen Zählratenbestimmungen durch. Man beginne mit der Messung frühestens nach etwa 2 h (wegen des gebildeten ^{155}Sm).

Es gilt dann wieder

$$A_{\rm I} = A_{\rm II} \cdot \frac{z_{\rm I}}{z_{\rm II}} \qquad (A = \text{Atomzahl})$$

bzw.

$$W_{\rm I} = W_{\rm II} \cdot \frac{z_{\rm I}}{z_{\rm II}} \qquad (W = \text{Gewichtsmenge})$$

oder

$$\text{Eu}\,(\%) = \frac{z_{\rm I}}{z_{\rm II}} \cdot 100(\%).$$

21.3.5. Beispiel

21.3.5.1. Wir verwendeten zur Aufnahme der Absorptionskurven ein 100-mg-Eu_2O_3- und ein 100-mg-Sm_2O_3-Präparat. Beide Präparate wurden hinreichend lange (einige Tage) in einen Neutronenfluß einer 500-mg-Ra-Be-Quelle gebracht und nach der Entnahme (für Eu_2O_3: $\vartheta = 0$, für Sm_2O_3: $\vartheta = 2$ h) die Messung der Zählraten für Aluminiumabsorberschichten bis zu 600 mg/cm² durchgeführt (die Versuche mit beiden Präparaten wurden nacheinander durchgeführt, so daß gleiche Bestrahlungsbedingungen und gleiche Meßbedingungen garantiert waren).

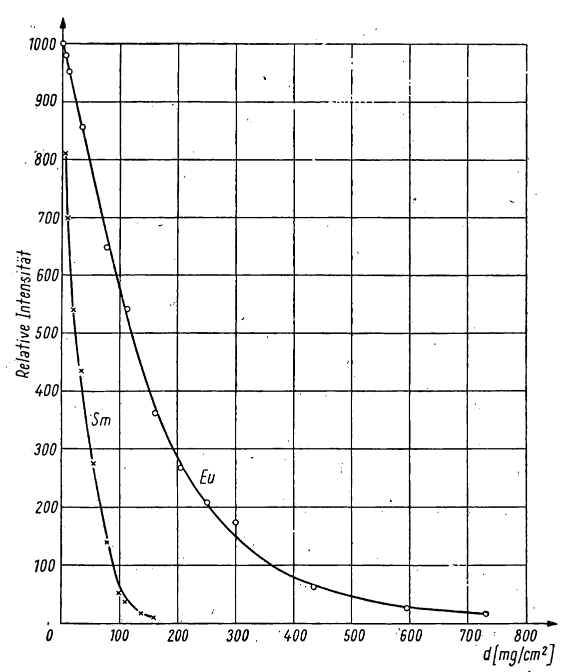


Abb. 109. Absorptionskurven eines reinen Europiumoxyd- und eines reinen Samariumoxyd-Präparates nach Bestrahlung mit langsamen Neutronen

Abb. 109 zeigt die beiden erhaltenen Absorptionskurven (nach Korrektur auf $\vartheta = 0$). Wir wählten hier die einfache Darstellung $\frac{z_x}{z_0} = f(x)$. Man entnimmt der Abbildung, daß Filter von 200 mg/cm² Aluminium einen guten Trenneffekt garantieren. Wir verwendeten für unsere weiteren Messungen einen $1000\,\mu$ dicken Aluminiumabsorber. (Man kann natürlich auch die notwendige Absorberdicke berechnen!)

21.3.5.2. Zur Aktivierungsanalyse wurden ein 100-mg-Eu_2O_3-Präparat und ein 100-mg-Sm_2O_3-Präparat (mit Europium verunreinigt), bis zur Sättigungsaktivierung des ^{152}Eu, in den Neutronenfluß der 500-mg-Ra-Be-Quelle gebracht. (Die Bestrahlungen und Messungen wurden unter völlig gleichen Bedingungen mit beiden Präparaten nacheinander durchgeführt.) Einige Minuten nach Entnahme der Probe wurde mit den Messungen

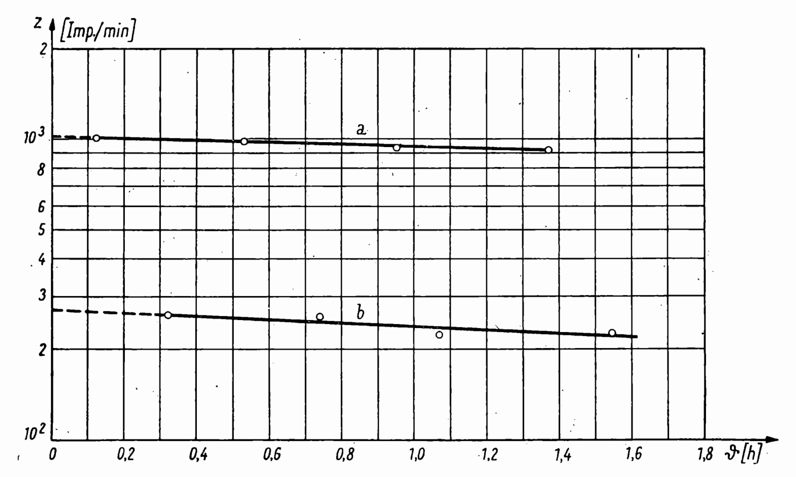


Abb. 110. Zählratenbestimmungen zu 4 verschiedenen Zeiten nach Bestrahlungsende für a) Eu_2O_3 und b) Sm_2O_3 (mit Eu_2O_3 verunreinigt)

begonnen. Für jedes Präparat wurden 4 Zählratenbestimmungen nach 4 verschiedenen Zeiten ϑ durchgeführt. Abb. 110 zeigt das Ergebnis. Dieser Abbildung kann man Zählraten zu gleichem Zeitpunkt ϑ entnehmen, auch wenn keine Meßergebnisse genau zum gleichen Zeitpunkt vorliegen.

Nach $\vartheta = 0{,}5$ h:

$$z_{\mathrm{I}} = 255 \text{ Imp./min}$$

$$z_{\mathrm{II}} = 980 \text{ Imp./min.}$$

Die Verunreinigung x in Prozent ergibt

$$x = \frac{255}{980} \cdot 100 = \underline{\underline{26\,\%}}.$$

(Die verunreinigte Samariumprobe war ein für Praktikumsversuche angefertigtes Mischpräparat.)

Anmerkung: Bei einer so großen Europiummenge, wie sie in dem Mischpräparat enthalten war, kann man sofort nach Bestrahlungsende mit der Messung beginnen. (Die Anzahl gebildeter ^{155}Sm-Kerne ist vernachlässigbar klein.)

Literatur

[1] HECHT, F., und M. K. ZACHERL, Handbuch der mikrochemischen Methoden Bd. II, Wien 1955, S. 161–197 (Beitrag von E. BRODA und T. SCHÖNFELD).
[2] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Berlin 1956, S. 83–98.
[3] WEISS, C. F., Chem. Techn. *9*, 262, 1957.
[4] SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957, S. 220–223.
[5] GÖTTE, H., Microchemica Acta *1*, 27, 1956.
[6] HERR, W., Angew. Chem. *64*, 679, 1952.
[7] WLASSOW, N. A., Neutronen, Berlin 1959.
[8] BLEULER, E., und G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952, S. 105–114.
[9] MEINKE, W. W., und R. E. ANDERSON, Analyt. Chemistry *25*, 778, 1953.

VIII. KAPITEL: TRENNUNG UND ANREICHERUNG DER RADIOELEMENTE

22. GRUPPE

FÄLLUNGSREAKTIONEN

Einführung: Trägerfreie oder trägerarme Radioelemente stellen meist eine so geringe Substanzmenge dar, daß das Löslichkeitsprodukt bei den üblichen Fällungsreaktionen nicht überschritten wird und demzufolge kein Niederschlag entsteht. So wiegt beispielsweise 1 Millicurie $^{212}PbSO_4$ $(ThBSO_4)$ nur $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ g; dies entspricht $3{,}3 \cdot 10^{-12}$ Mol. Die Löslichkeit von $PbSO_4$ beträgt $4{,}15 \cdot 10^{-3}$ g/l; das sind $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, und das Löslichkeitsprodukt beträgt $2 \cdot 10^{-10}$. 1 mc $^{212}PbSO_4$ läßt sich also nicht ausfällen. 1 Curie würde gerade zur Fällung ausreichen.

1 mc trägerfreies $Ba^{35}SO_4$ wiegt $\approx 15{,}3\,\mu$g. In nur 1 ml Wasser lösen sich aber bereits $23\,\mu$g $BaSO_4$. Ähnlich ist es auch bei Phosphor-32. 1 mc stellt die geringe Menge von $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ mg $= 3{,}4 \cdot 10^{-9}$ g dar. Nach der empfindlichsten Tüpfelreaktion mit Benzidin und Molybdänsäure kann man bestenfalls noch 10^{-8} g nachweisen.

Wenn die Fällung mit Träger möglich ist, dann ist die Abtrennung relativ einfach, und die Arbeitsgänge unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der „normalen“ Chemie. Sie sollen deshalb hier nicht weiter behandelt werden. Will man das Radionuklid aber trägerfrei abscheiden, so können — im Falle von Fällungsreaktionen — nichtisotope Träger, die sich später leicht vom Radioelement trennen lassen, eingesetzt werden.

So kann z. B. trägerfreies Kupfer-64 durch Zusatz von Quecksilber-II-Salzen und Einleiten von H_2S mit dem HgS ausgefällt werden (CuS wird eingeschlossen). Aus dem Sulfidniederschlag läßt sich das Quecksilber durch Erhitzen quantitativ abdampfen.

Schwefel-35 kann man durch Bestrahlung von CCl_4 mit schnellen Neutronen herstellen

$$^{35}\mathrm{Cl}\,(n, p) \rightarrow {}^{35}\mathrm{S}.$$

Er wird durch H_2O_2 zum Sulfat oxydiert und mit einem Überschuß von $BaCrO_4$ als $BaSO_4$ mitgefällt.

Nach HAHN lassen sich die Fällungsreaktionen mit nichtisotopem Trägermaterial in drei Gruppen einteilen.

a) Mitfällen oder Mitkristallisieren durch echte Mischkristallbildung.

Fällungssatz: Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallisierenden Niederschlag gefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlages eingebaut wird. Sonst bleibt es in Lösung, auch wenn das Element mit dem Fällungsreagenz in dem betreffenden Lösungsmittel in Makrokonzentrationen einen schwerlöslichen Niederschlag geben würde. Voraussetzung ist immer, daß die Kristalle von Träger- und Tracerverbindung isomorph sind, d. h., die Verbindungen kristallisieren im gleichen System und können sich im Gitter gegenseitig ersetzen. Die Kristallisation hängt von einigen Faktoren, wie Gitterenergie des Tracers, seiner Hydrationsenergie, der Temperatur, den Fällungsbedingungen usw., ab. Erfolgt die Kristallisation (Fällung) unter Gleichgewichtsbedingungen, so gehorcht der Vorgang dem BERTHELOT-NERNSTschen Verteilungssatz [1], [2], [3].

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{\text{Konz. des Tracers im Kristall}}{\text{Konz. des Tracers in der Lösung}} = k.$$

In der Praxis wird allgemein das Verhältnis des Tracers zum Träger in den Kristallen und in der Lösung ermittelt.
Es gilt dann [4]

$$D = \frac{A_S}{B_S} \cdot \frac{B_L}{A_L}$$

D = Verteilungskoeffizient,
A_S = Tracer (Radioelement) im Niederschlag,
A_L = Tracer (Radioelement) in der Lösung,
B_S = Träger im Niederschlag,
B_L = Träger in der Lösung.

Erfolgt die Kristallisation nicht unter Gleichgewichtsbedingungen — das ist in der Praxis normalerweise immer der Fall —, dann gehorcht der Vorgang dem von DOERNER und HOSKINS aufgefundenen logarithmischen Verteilungsgesetz [5]

$$\log \frac{\text{Gesamt Tracer}}{\text{Tracer in Lsg.}} = \lambda \log \frac{\text{Gesamt Träger}}{\text{Träger in Lsg.}},$$

λ = logarithmischer Verteilungskoeffizient.

Je größer also D bzw. λ ist, um so besser läßt sich das Radioelement abscheiden, obwohl eine 100%ige Abscheidung theoretisch nicht möglich ist.

b) Mitkristallisieren durch anomale Mischkristallbildung.
Es hat sich gezeigt, daß eine Anzahl von Substanzen in trägerfreiem Zustand mitkristallisieren, obwohl keine Isomorphie mit dem Trägersalz vorliegt. Theoretisch sind die Verhältnisse noch nicht restlos geklärt. Man hat viele solcher Systeme untersucht und auch die entsprechenden Verteilungskoeffizienten bestimmt. In $BaCl_2$ können 0,1 Molprozent $PbCl_2$ durch anomale Mischkristallbildung eingebaut werden.

c) Mitfällung durch Adsorption.
Während die Fällungen (Kristallisationen) durch Mischkristallbildung heute in der Radiochemie geringere Bedeutung besitzen, spielen Adsorptionsvorgänge eine wichtige Rolle.
Trägerarme Radioelemente können auch dann durch nichtisotope Träger abgeschieden werden, wenn sie nicht in das Kristallgitter des Trägers eingebaut werden. In solchen Fällen werden die Tracer an der Kristalloberfläche adsorbiert. Die Adsorption ist um so besser, je größer die adsorbierende Oberfläche ist. Deshalb sind voluminöse Stoffe, wie MnO_2 bzw. $MnO(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, besonders gut zur Adsorption von Radionukliden geeignet. Es gibt eine Reihe von Merkmalen, durch die sich die Adsorptionsvorgänge von den Kristallisationsreaktionen unterscheiden. Im Gegensatz zur Kristallisation, bei der allgemein das Radioelement gleichmäßig über den ganzen Kristall verteilt ist, erfolgt die Adsorption an der Kristalloberfläche. Die Kristallisation erfolgt mit bestimmten Verteilungskoeffizienten (D und λ) des Trägers bzw. Tracers zwischen Kristall und Lösung und ist weitestgehend von den Fällungsbedingungen unabhängig. Adsorptionsvorgänge hängen dagegen sehr stark von den Fällungsbedingungen ab.

Bei der Dekontamination von radioaktiv verseuchten Abwässern [6] werden Adsorptionsfällungen sehr häufig durchgeführt. Andererseits stören unkontrollierte Adsorptionseffekte an Arbeitsgeräten und Glasgefäßen (vgl. Gruppe 32) sehr oft den normalen Reaktionsablauf.

22.1. Aufgabe

Adsorptive Mitfällung an Silberhalogenid-Niederschlägen

22.1.1. Aufgabenstellung

22.1.1.1. Es ist die Abhängigkeit der Adsorption nahezu trägerloser, radioaktiver Phosphationen von der Oberflächenladung der AgCl-Niederschläge zu untersuchen.

22.1.1.2. Man zeige die unterschiedlichen Adsorptionseffekte von radioaktiven Phosphationen an vorgebildeten AgCl-Niederschlägen und an AgCl-Niederschlägen, die in Gegenwart der radioaktiven Ionen ausgefällt wurden.

22.1.1.3. Es ist die Adsorption von Phosphationen an AgCl-Niederschlägen in Abhängigkeit vom Fällungsmedium zu untersuchen.

22.1.1.4. Zeige die unterschiedliche Stärke der Adsorption radioaktiver Phosphationen an AgCl, AgBr und AgJ.

22.1.1.5. Man untersuche die Abhängigkeit der Adsorption radioaktiver Phosphationen an AgCl von der Menge der als Rückhalteträger zugesetzten inaktiven Phosphatlösung.

22.1.1.6. Es soll die Abhängigkeit der Adsorption radioaktiver Phosphationen an AgCl-Niederschlägen von der dem aktiven Phosphat als Rückhalteträger zugesetzten Bromidionenkonzentrationen untersucht werden.

22.1.2. Grundlagen

Während in der allgemeinen Chemie Adsorptionserscheinungen von Spurenmaterialien an Oberflächen bzw. Phasengrenzflächen kaum beachtet werden, kommt der Radiochemiker ohne genaue Kenntnis der Adsorptionsvorgänge nicht aus. Sehr oft können durch unerwünschte Adsorption an Glas, Arbeitsgeräten, Filtrierpapier usw. beträchtliche Aktivitätsverluste eintreten. So fanden z. B. LIND und Mitarbeiter [7] für die Löslichkeit von $RaSO_4$ einen viel zu geringen Wert von $2 \cdot 10^{-6}$ g/100 ml. Sie verloren, wie ERBACHER und NIKITIN [8] später nachwiesen, etwa 98,5% des gelösten Radiums durch Adsorption am Filterpapier. Der richtige Wert beträgt $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml bei 20° C.

Adsorptionserscheinungen können auch unerwünscht sein, wenn aus einer Lösung mehrere Radionuklide nacheinander quantitativ durch Fällungsreaktionen abzutrennen sind. In solchen Fällen lassen sich Aktivitätsverluste durch Adsorption mittels Zusatz von Rückhalteträgern sehr wirksam herabsetzen.

Man kann UX_2 (^{234}Pa) aus Uranylnitratlösung durch Mitfällung an Zirkonylphosphat abtrennen, ohne nennenswerte UX_I (^{234}Th)-Aktivität mitzureißen, wenn der Uranylnitratlösung Thoriumsalze als Rückhalteträger zugesetzt werden.

Zur Mitfällung durch Adsorption können die Hydroxyde des Eisens, Mangans, Aluminiums usw. verwendet werden. So läßt sich ^{234}Th aus Uranylnitratlösung abscheiden, wenn man der Lösung Eisenionen zusetzt und das Hydroxyd mit Ammoniak ausfällt. Durch Zugabe von Ammoniumkarbonat wird das ebenfalls ausgefallene Ammoniumuranat als Komplex gelöst, während ^{234}Th am Eisenhydroxydniederschlag adsorbiert bleibt.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen stellte FAJANS [9] bereits im Jahre 1913 die erste Fällungsregel auf, die auch von PANETH [10] bestätigt wurde. Sie lautet sinngemäß: Ein radioaktives Element fällt, auch wenn es in unwägbarer Menge zugegen ist, dann mit einem Niederschlag aus, wenn dieser unter Bedingungen gefällt wird, unter denen das Radionuklid, wenn es in wägbaren Mengen vorhanden wäre, gefällt werden würde.

Es stellte sich aber bald heraus, daß diese Regel nicht in allen Fällen Gültigkeit besitzt. So wird, wie mit Hilfe von ThB(^{212}Pb) nachgewiesen wurde, Blei nicht mit HgJ_2 gefällt, obwohl PbJ_2 ebenfalls eine sehr schwer lösliche Verbindung ist.

OTTO HAHN [11] faßt die Bedingungen der Mitfällung durch Adsorption in einer Regel zusammen.

Ein in beliebiger Verdünnung vorliegendes Ion wird an einem Niederschlag dann stark adsorbiert, wenn der Niederschlag eine dem Ion entgegengesetzte Ladung trägt und die nach Adsorption entstandene Verbindung in dem gegebenen Lösungsmittel schwer löslich bzw. wenig dissoziiert ist.

Die Ladung des Niederschlages wird von den im Überschuß vorhandenen Ionen bestimmt. Diese sind sehr fest adsorbiert, während die Gegenionen weniger fest adsorbiert sind und leicht mit gleichgeladenen Ionen der Lösung austauschen. Ist die ladungsbestimmende Schicht positiv, dann werden negative Ionen leicht adsorbiert.

Nach LOTTERMOSER [12], [13] kann man die Oberfläche eines Niederschlages als elektrische Doppelschicht auffassen. Wird $AgNO_3$ mit NaCl gefällt, so können — je nachdem, welche Ionen im Überschuß vorhanden sind — die in Abb. 111 skizzierten Adsorptionseffekte eintreten.

Ein Silberchloridniederschlag, der durch Fällung von NaCl mit überschüssigem $AgNO_3$ hergestellt wurde, trägt positive Ladung und adsorbiert negative Phosphationen. Dagegen adsorbiert ein AgCl-Niederschlag mit negativer Aufladung, hergestellt durch Fällen von Ag-Ionen mit überschüssigen Chloridionen, nur wenig Phosphat. Sollen Phosphationen einer Lösung, die beispielsweise inaktive Halogenidionen enthält, an einer AgCl-Schicht adsorbiert werden, so verdrängen die Halogenidionen die Phosphationen von der Oberfläche des Niederschlages, und sie werden sogar in die ladungsbestimmende Schicht eingebaut. Die Phosphatadsorption ist dann sehr gering. Die Halogenidionen wirken hier als nichtisotope Rückhalteträger [14], [15].

Rückhalteträger sind isotope oder nichtisotope inaktive Ionen, die eine Ladung gleichen Vorzeichens wie das Radionuklid tragen, dessen Mitfällung oder Adsorption herabgesetzt werden soll. Die adsorbierten, inaktiven Trägerionen stören den Radiochemiker in den meisten Fällen nicht.

Die Adsorption an Niederschlägen hängt auch vom Polarisationsvermögen der Ionen des Niederschlages ab. Silberjodid adsorbiert beispielsweise mehr Phosphationen als die gleiche Menge Silberchlorid, denn das Jodion wird stärker polarisiert als das Chloridion. Die Adsorption hängt weiterhin von der Ladung und dem Ionenradius ab. Oberflächengröße und -struktur spielen ebenfalls eine Rolle. Die nachträgliche Adsorption an vorgebildeten Niederschlägen ist sehr viel geringer als bei direkter Fällung des Adsorbens in Gegenwart des Radionuklids. Sie folgt aber den gleichen Gesetzmäßigkeiten.

22.1.3. Zubehör

n/20-NaCl-Lösung in automatischer Bürette,
n/20-$AgNO_3$-Lösung,
n/20-NaBr-Lösung,
n/20-NaJ-Lösung,
n/10 HNO_3,
inaktive Phosphatlösung (0,5 mg/ml),
radioaktive Phosphatlösung,
Methanol,
V2A-Schieber,
Prenaband,
1 WITTscher Topf mit Fritte,

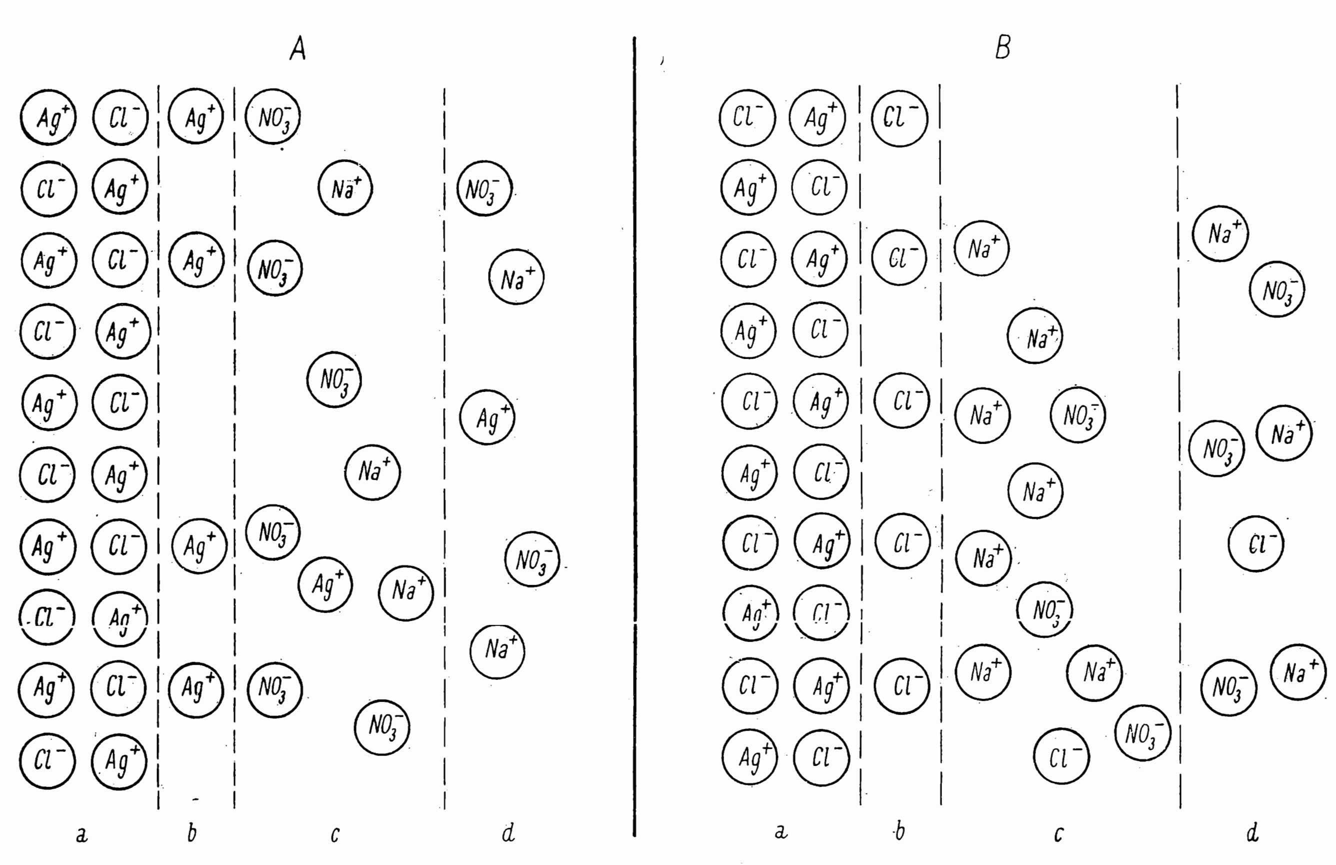


Abb. 111. Adsorption an AgCl

A = Silberchlorid mit einem Überschuß von $AgNO_3$ gefällt
B = Silberchlorid mit einem Überschuß von NaCl gefällt

a = AgCl-Kristalle
b = fest adsorbierte, ladungsbestimmende Schicht

c = Gegenionenschicht
d = freie Lösung

quantitative Filter,
10 Bechergläser (25 ml),
10 Glasstäbe,
2 Vollpipetten (2 ml),
1 Meßpipette (0,5 ml),
1 Meßpipette (5 ml),
1 Meßzylinder (5 ml),
1 Kochplatte,
1 komplette Meßanordnung.

22.1.4. Arbeitsanleitung

Alle Reaktionen sind in 25-ml-Bechergläsern auszuführen. Die Silberhalogenidniederschläge sind unter völlig gleichen Bedingungen herzustellen. Hierbei wird wie folgt verfahren:

22.1.4.1. Mitfällungsreaktionen: Die zu fällende Lösung wird bis zum Sieden erhitzt, mit äquimolaren Mengen Fällungsmittel versetzt, bis zum Ausflocken des Niederschlages 15 Sekunden kräftig gerührt und dann die restliche Menge Fällungsmittel zugesetzt. Nun wird noch 5 Minuten ohne Unterbrechung gerührt, bis der Niederschlag feinflockig wird. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht 2mal mit 5 ml H_2O und anschließend mit 3 ml Methanol nach. Die Filter werden mit Prenaband auf V2A-Schieber geklebt. Mit einem Glockenzählrohr sind die Zählraten zu bestimmen.

22.1.4.2. Vergleichsprobe: Zur Ausbeutebestimmung der Adsorptionsvorgänge ist es notwendig, die Aktivität der zugesetzten Phosphatlösungen zu kennen. Man dampft deshalb 1 ml des aktiven Phosphats auf einem Al-Schälchen ein und bringt es als Vergleichsprobe zur Messung.

22.1.4.3. Adsorption an vorgebildeten Niederschlägen: Die Silberhalogenidniederschläge werden, wie unter 22.1.4.1. beschrieben, hergestellt. Wenn der Niederschlag feinflockig ist, setzt man die aktive Lösung zu, rührt erneut 5 Minuten, filtriert, wäscht und bestimmt wie oben die Zählraten.

22.1.4.4. Fällungsschemas:

Versuche zur Abhängigkeit der Adsorption von der Oberflächenladung des Niederschlages (Aufgabe 22.1.1.1.).

Vorlage:	Fällungsmittel:
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	6 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	2 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 $AgNO_3$, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_3^{3-}-Lösung;	2 ml n/20 NaCl
2 ml n/20 $AgNO_3$, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_3^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 NaCl
2 ml n/20 $AgNO_3$, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_3^{3-}-Lösung;	6 ml n/20 NaCl

Adsorptionsversuche an vorgebildetem Silberchlorid (Aufgabe 22.1.1.2.)

Vorlage:	Fällungsmittel:	Nachträgliche zugesetzte Lösung:
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O;	2 ml n/20 $AgNO_3$;	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O;	4 ml n/20 $AgNO_3$;	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O;	6 ml n/20 $AgNO_3$;	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung

Adsorption in Abhängigkeit vom Fällungsmedium (Aufgabe 22.1.1.3.)

Vorlage:	Fällungsmittel:
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 0,5 ml n/10 HNO_3, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 2,5 ml n/10 HNO_3, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 5 ml n/10 HNO_3, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung,	4 ml n/20 $AgNO_3$

Adsorptionseffekte an AgCl, AgBr und AgJ (Aufgabe 22.1.1.4.)

Vorlage:	Fällungsmittel:
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 KBr, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 KJ, 5 ml H_2O, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$

Adsorption in Abhängigkeit von der Menge des isotopen Rückhalteträgers (Aufgabe 22.1.1.5.)

Vorlage:	Fällungsmittel:
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 0,5 ml n/10 HNO_3, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 0,5 ml n/10 HNO_3, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung, 1 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 0,5 ml n/10 HNO_3, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung, 2 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 0,5 ml n/10 HNO_3, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung, 3 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O, 0,5 ml n/10 HNO_3, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung, 4 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung;	4 ml n/20 $AgNO_3$

22.1.1.2.	2 ml n/20 NaCl	2 ml n/20 $AgNO_3$	321	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	2,47
	2 ml n/20 NaCl	4 ml n/20 $AgNO_3$	1701	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	13,1
	2 ml n/20 NaCl	6 ml n/20 $AgNO_3$	2263	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	17,4
22.1.1.3.	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml $AgNO_3$	8324	—	64,1
	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 1 ml n/10 HNO_3	4 ml $AgNO_3$	1458	—	11,2
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 2,5 ml n/10 HNO_3	4 ml $AgNO_3$	1140	—	8,77
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 5 ml n/10 HNO_3	4 ml $AgNO_3$	428	—	3,3
22.1.1.4.	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml $AgNO_3$	6324	—	48,6
	2 ml n/20 KBr + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml $AgNO_3$	9631	—	74,1
	2 ml n/20 KJ + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml $AgNO_3$	12386	—	95,5
22.1.1.5.	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	6082	—	46,8
	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 1 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	2327	—	17,9
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung +2 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	1639	—	12,6
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 3 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	597	—	4,6
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 4 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	271	—	2,08
22.1.1.6.	2 ml n/10 NaCl-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	2694	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	20,6
	2 ml n/10 NaCl-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	1008	2 ml n/20 KBr 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	7,7
	2 ml n/10 NaCl-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	477	4 ml n/20 KBr 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	3,67
	2 ml n/10 NaCl-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	246	6 ml n/20 KBr 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	1,9

Abhängigkeit der Phosphatadsorption von der Menge eines nicht-isotopen Rückhalteträgers
(Aufgabe 22.1.1.6.)

Vorlage:	Fällungsmittel:	nachträgliche Zugabe:
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O;	4 ml n/20 $AgNO_3$;	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O;	4 ml n/20 $AgNO_3$;	2 ml n/20 KBr, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O;	4 ml n/20 $AgNO_3$;	4 ml n/20 KBr, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung
2 ml n/20 NaCl, 5 ml H_2O;	4 ml n/20 $AgNO_3$;	6 ml n/20 KBr, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung

Es ist darauf zu achten, daß die KBr-Lösung immer vor der aktiven Phosphatlösung zugegeben wird!

Man stelle die Ergebnisse in übersichtlicher Tabellenform zusammen!

22.1.5. Beispiel

Die Versuche wurden nach dem gegebenen Schema durchgeführt. Die Zählraten der Silberhalogenidniederschläge wurden mit einem dünnwandigen Glockenzählrohr ermittelt. 1 ml der trägerarmen aktiven Phosphatlösung ergab eine Zählrate $z = 12982$ Imp./min. Tabelle 20 zeigt die Ergebnisse der Aufgabe 22.1.

22.2. Aufgabe

Abtrennung von UX_2 (^{234}Pa) vom Uran

22.2.1. Aufgabenstellung

Protaktinium-234 (UX_2) soll vom Thorium-234 (UX_1) und vom Uran-238 (UI) abgetrennt werden. Die Trennung ist auf drei verschiedenen Wegen durchzuführen. Man führe je zwei Fällungen, einmal mit und einmal ohne Thoriumrückhalteträger durch. Aus den Abfallskurven ist die Halbwertzeit des ^{234}Pa graphisch zu bestimmen. Die Trennfaktoren der einzelnen Trennungen (Th/Pa) sind zu ermitteln.

22.2.1.1. Trenne das UX_2 vom Uran und UX_1 durch Fällung mit Zirkoniumphosphat.

22.2.1.2. Abtrennung des UX_2 durch Fällung mit Titanoxydhydrat.

22.2.1.3. Es ist das UX_2 durch Mitfällung an Manganoxydhydrat abzuscheiden.

22.2.1.4. Vergleiche die Ausbeuten nach den drei verschiedenen Methoden.

22.2.2. Grundlagen

In der Natur finden sich 3 Protaktiniumisotope ^{231}Pa, $^{234}Pa(UZ)$ und $^{234}Pa(UX_2)$. Das Protaktinium-231 ist ein Zerfallsprodukt aus der Aktinium-Uranreihe mit einer Halbwertzeit von $3{,}43 \cdot 10^4$ Jahren. UX_2 und UZ stellen ein Pa-Isomerenpaar aus der Uran-Radium-Reihe dar (hierzu Abb. 112).

$$^{238}_{92}U(UI) \xrightarrow[4{,}5\cdot 10^9\,a]{\alpha} {}^{234}_{90}Th(UX_1) \xrightarrow[24{,}5\,d]{\beta} {}^{234}_{91}Pa(UX_2) \xrightarrow[1{,}14\,min]{\beta} {}^{234}_{92}U(UII) \longrightarrow usw$$

I. Übergang 0,15 % ; β 6,7 h

$$^{234}_{91}Pa(UZ)$$

Abb. 112. Anfangsglieder der Uran-Zerfallsreihe

Im radioaktiven Gleichgewicht enthalten 10000 kg Uran nur $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ g ^{234}Pa. Das Protaktinium ist in der zum Versuch eingesetzten Uranylnitratlösung nur in unwägbaren Mengen vorhanden. Diese Konzentration reicht nicht dazu aus, das Protaktinium in Form einer schwer löslichen Verbindung auszufällen. Selbst mit einem großen Fällungsmittelüberschuß wird das Löslichkeitsprodukt nicht überschritten. Man muß deshalb die Abtrennung in anderer Weise vornehmen. Sollen Fällungsreaktionen durchgeführt werden, so eignen sich besonders Ta_2O_5, TiO_2, MnO_2 und $Zr_3(PO_4)_4$ als nichtisotope Trägermaterialien. Hahn und Meitner [16] konnten 1918 das Pa durch Fällung mit Ta_2O_5 einwandfrei nachweisen. Ein sehr gut ausgearbeitetes Verfahren zur Abtrennung mit Zirkoniumphosphat wurde von Grosse [17] beschrieben. Auf Vorschlag von M. Curie wurden Methoden zur Abtrennung von Pa durch Fällung mit $Ti(OH)_4$ von Zavizziano [18] und Da-Tchang Tcheng [19] ausgearbeitet. Die Anreicherung des Protaktiniums mittels MnO_2 war ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [20], [21], [22], [23]. Durch Fällungsreaktionen ist es sehr schwer, trägerarme Pa-Präparate zu erhalten. Deshalb sind, besonders auch wegen der kurzen Halbwertzeit des ^{234}Pa, Solventextraktion [24], [25], [26], [27], [28], Ionenaustauscherchromatographie [29], [30], [31], [32] und elektrochemische Methoden [33], [34], [35], [36] zur Trennung eingesetzt worden. Im Versuch sind verschiedene Fällungsreaktionen mit und ohne Thoriumrückhalteträger durchzuführen und die Ergebnisse miteinander zu vergleichen.

22.2.3. Zubehör

Uranylnitratlösung mit Thoriumrückhalteträger (100 mg $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$; 30 mg $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ je 10 ml Lösung),
Uranylnitratlösung ohne Rückhalteträger (100 mg Uranylnitrat je 10 ml Lösung),

verdünnte Salzsäure (1 : 1) etwa 15%ig,
verdünnte Salzsäure (1 : 9) etwa 4%ig,
Zirkonylchloridlösung (10 mg/ml),
verdünnte Schwefelsäure,
Titanylsulfatlösung (10 mg/ml),
2%ige Ammonsulfatlösung,
Kaliumpermanganatlösung (100 mg/ml),
Aceton,
verdünnte Natronlauge,
SO_2-Kipp oder Bombe mit Einleitungsrohr,
Alkohol,
Na_2HPO_4-Lösung (10 mg/ml),
6 Glasstäbe,
2 Bechergläser (50 ml),
2 Bechergläser (100 ml),
2 Bechergläser (600 ml),
Filtriereinrichtung,
HAHNsche Fritten,
Filter (hart),
6 V2A-Schieber,
Prenaband,
1 Kochplatte oder Bunsenbrenner,
1 komplette Meßanordnung.

22.2.4. Arbeitsanleitung

Da das Protaktinium (UX_2) nur eine sehr kurze Halbwertzeit von 1,14 Minuten hat, müssen die Trennungen sehr gut vorbereitet werden. Die Messungen sollen spätestens $1^1/_2$ Minuten nach der Abtrennung beginnen.

Die Filtrate werden zunächst aufgehoben. Wenn die Trennungen nicht gelungen sind, kann nach wenigen Minuten eine weitere Abtrennung erfolgen. Bis dahin hat sich genügend ^{234}Pa-Aktivität nachgebildet.

Die Meßergebnisse werden auf halblogarithmischem Papier aufgetragen. Nun ermittelt man die Abfallskurven des ^{234}Pa und bestimmt seine Halbwertzeit. Die Trennfaktoren sind ebenfalls zu ermitteln.

Alle Rückstände sind in Flaschen zu sammeln!

22.2.4.1. Abtrennung durch Fällung mit Zirkoniumphosphat: Man gibt 10 ml (100 mg Uranylnitrat) der thoriumträgerhaltigen Uranlösung in ein Becherglas (50 ml) und erwärmt zum Sieden. Nun werden 1 ml Na_2HPO_4-Lösung und einige Tropfen (10—12) Zirkonylchloridlösung zugegeben, und der sich bildende Niederschlag wird nach 10—20 Sekunden abfiltriert. Man wäscht den Niederschlag mit verdünnter HCl (5%) und Aceton, klebt das Filter mit Prenaband auf einen V2A-Schieber und mißt den Aktivitätsabfall mit einem Glockenzählrohr.

Aus der zweiten Uranylnitratlösung, die keinen Thoriumrückhalteträger enthält, wird ebenfalls ein Zirkoniumphosphatniederschlag ausgefällt. Man

arbeitet wie oben beschrieben, bringt den Niederschlag zur Messung und verfolgt den Aktivitätsabfall in der gleichen Weise.

22.2.4.2. Abtrennung durch Fällung mit Titanoxydhydrat: 10 ml der thoriumträgerhaltigen Uranylnitratlösung werden mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 angesäuert. Man verdünnt auf etwa 500 ml mit Wasser und erhitzt die Lösung zum Sieden. Durch die siedende Lösung wird ein SO_2-Strom geleitet. Schließlich gibt man etwa 100 mg Titanylsulfat zu. Der sich bildende Niederschlag wird rasch abgesaugt, mit 2%iger Ammonsulfatlösung und Aceton gewaschen, das Filter auf einen V2A-Schieber geklebt und gemessen. Die Lösung ohne Th-Rückhalteträger wird entsprechend behandelt.

22.2.4.3. Abtrennung durch Fällung mit Manganoxydhydrat: Die schwach salpetersauren Uranylnitratlösungen (mit und ohne Th-Rückhalteträger) werden auf etwa 50 ml verdünnt, mit einigen Tropfen $KMnO_4$-Lösung ($\approx$ 10 mg $KMnO_4$) und 3 Tropfen Alkohol versetzt. Man erwärmt, bis sich Manganoxydhydrat abscheidet.

Das $MnO(OH)_2$ wird filtriert, mit Aceton getrocknet und wie oben zur Messung gebracht.

22.2.5. Beispiel

Wir haben bei der Mitfällung an $Zr_3(PO_4)_4$, $MnO(OH)_2$ und TiO_2 je 50 mg $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ vorgelegt (Thoriumrückhalteträger 30 mg).

Die Messungen wurden mit einem Glockenzählrohr durchgeführt.

In den Abbildungen 113, 114 und 115 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Bestimmung der Trennfaktoren:

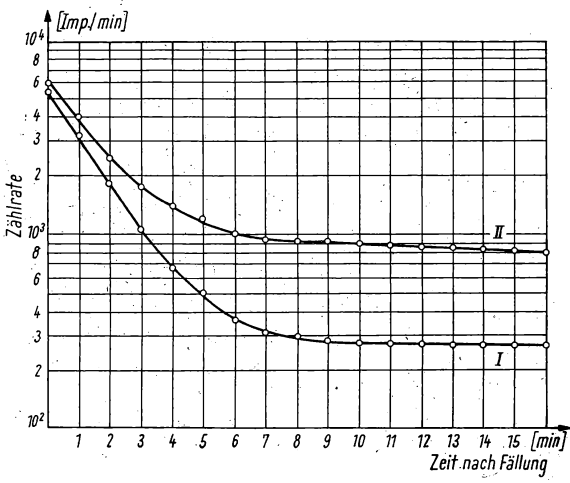
Der Trennfaktor η ist folgendermaßen definiert:

$$\eta = \frac{\frac{A_1}{B_1}}{\frac{A_2}{B_2}} = \frac{A_1}{B_1} \cdot \frac{B_2}{A_2};$$

η ist also das Mengenverhältnis der Stoffe A und B in einer Fraktion, dividiert durch das entsprechende Verhältnis in einer anderen Fraktion.

Besonders einfach lassen sich die Trennfaktoren η ermitteln, wenn man an Stelle der Substanzmengen die Aktivitäten setzen kann. Dies trifft nur unter gewissen Voraussetzungen, die in unserem Beispiel gegeben sind, zu. In vielen Fällen müssen bei solchen Aktivitätsmessungen Korrekturfaktoren eingeführt werden, weil Ansprechwahrscheinlichkeit, Rückstreuung usw. für die einzelnen Strahler verschieden sind (vergleiche dazu Gruppe 4, Relative β-Messung).

Im radioaktiven Gleichgewicht sind die Aktivitäten von UX_1 und UX_2 gleich. Die Uranylnitratproben zeigten eine β-Aktivität von $z = 12768$ Imp./min. Ordnen wir nun, unter etwas vereinfachten Voraussetzungen, der UX_1- und



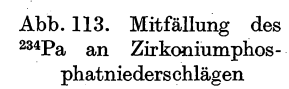


Abb. 113. Mitfällung des ^{234}Pa an Zirkoniumphosphatniederschlägen

Kurve I. Fällung mit Thorium-Rückhalteträger

Kurve II. Fällung ohne Thorium-Rückhalteträger

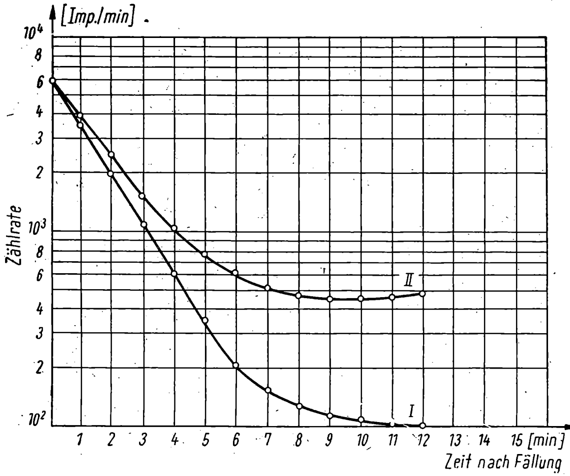


Abb. 114. Mitfällung des ^{234}Pa an Manganoxydhydrat

Kurve I. Fällung mit Thorium-Rückhalteträger

Kurve II. Fällung ohne Thorium-Rückhalteträger

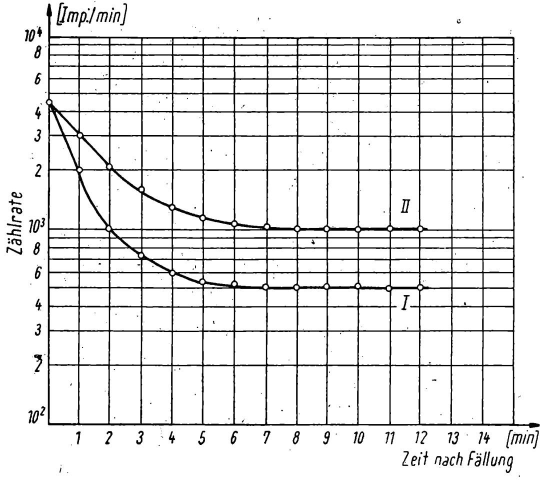


Abb. 115. Mitfällung des ^{234}Pa an Titandioxyd

Kurve I. Fällung mit Thorium-Rückhalteträger

Kurve II. Fällung ohne Thorium-Rückhalteträger

UX_2-Fraktion eine Zählrate von je 6384 Imp./min. zu, so wird $\frac{A_1}{B_1} = 1$, und es ergeben sich folgende Trennfaktoren:

$$\eta(Zr_3(PO_4)_4\text{-Fällung mit Träger}) = 1 \cdot \frac{5100}{290} = 17{,}6$$

$$\eta(Zr_3(PO_4)_4\text{-Fällung ohne Träger}) = 1 \cdot \frac{6000}{900} = 6{,}6$$

$$\eta(MnO(OH)_2\text{-Fällung mit Träger}) = 1 \cdot \frac{6000}{100} = 60$$

$$\eta(MnO(OH)_2\text{-Fällung ohne Träger}) = 1 \cdot \frac{6120}{490} = 12{,}5$$

$$\eta(TiO_2\text{-Fällung mit Träger}) = 1 \cdot \frac{4200}{501} = 8{,}4$$

$$\eta(TiO_2\text{-Fällung ohne Träger}) = 1 \cdot \frac{4410}{1012} = 4{,}3.$$

22.3. Aufgabe

Abtrennung des Barium-137 von seiner Muttersubstanz Cäsium-137 durch Trägerfällung

22.3.1. Aufgabenstellung

Abtrennung des ^{137}Ba vom ^{137}Cs durch Fällung als $BaCrO_4$ unter Verwendung von inaktivem $BaCl_2$ als Träger. Von einer hinreichenden Aktivität soll der Abfall verfolgt und der „over-all correction-factor" einer Meßanordnung bestimmt werden (vergleiche Versuch 2.4.).

22.3.2. Grundlagen

Cäsium-137 ist ein Uranspaltprodukt, hat eine Halbwertzeit von 33 Jahren und geht zu 92% unter β- und γ-Emission in ein radioaktives Folgeprodukt, das $^{137}Ba^*$, über.

^{137}Cs —(92%, 33a)→ $^{137}Ba^*$
$^{137}Ba^*$ —(2,6 min)→ ^{137}Ba (stabil)
^{137}Cs —(8%)→ ^{137}Ba (stabil)

Infolge seiner kurzen Halbwertzeit hat $^{137}Ba^*$ hinsichtlich der Anwendung als Leitisotop keine Bedeutung. Solche kurzlebigen Isotope eignen sich aber im Praktikum sehr gut zu Halbwertzeitbestimmungen. Im speziellen Fall wird ^{137}Ba zur Ermittlung von Korrekturfaktoren einer Meßanordnung verwandt [37], [38], [39]. Anhand von $^{137}Cs/^{137}Ba$-Trennungen kann auch die Wirkung der Cäsiumrückhalteträger studiert werden.

22.3.3. Zubehör

$BaCl_2$-Lösung (50 mg Ba/ml),
CsCl-Träger-Lösung (10 mg/ml),
aktive ^{137}Cs-Lösung (~ 10 μc/ml),
Essigsäure (verdünnt),
Natriumacetat,
Bichromatlösung,
Äther,
Salzsäure (3%ig),
1 WITTscher Topf,
1 HAHNsche Fritte,
2 Spannfedern,
Filter (hart),
Pinzette,
3 Bechergläser (100 ml),
1 Becherglas (200 ml),
2 Glasstäbe,
2 Porzellan- bzw. Glasschälchen,
2 Al-Meßschälchen,
1 Kochplatte,
1 komplette Meßanordnung.

22.3.4. Arbeitsanleitung

Da die Halbwertzeit von $^{137}Ba^*$ nur 2,6 Minuten beträgt, muß sehr rasch gearbeitet werden. Die Messungen sollten 3—4 Minuten nach der ersten Fällung beginnen! Deshalb müssen alle Arbeitsgänge gründlich überlegt und die Reagenzien, Arbeitsgeräte, Meßanordnung usw. gut vorbereitet sein.

Der $^{137}BaCrO_4$-Niederschlag muß ein- bis zweimal umgefällt werden, um mitgerissene ^{137}Cs-Aktivitäten restlos zu entfernen. 2 ml der BaCl-Lösung (inaktiv), 1 ml Cs-Träger-Lösung und 1 ml der radioaktiven ^{137}Cs-Lösung werden in ein Becherglas gebracht. Dann gibt man 3 Tropfen Essigsäure sowie etwa 2 g Natriumacetat zu und füllt mit destilliertem Wasser auf 25 ml auf. Die Lösung wird erwärmt und das Barium mit Kaliumbichromatlösung als $BaCrO_4$ gefällt. Den Niederschlag saugt man über ein hartes Filter ab, wäscht mit etwas destilliertem Wasser und bringt ihn mit Filter in ein bereitstehendes 100 ml-Becherglas, das 1 ml Cs-Träger-Lösung und 10 ml 3%ige siedende HCl enthält. Der Filteraufsatz wird ebenfalls mit dem unteren Ende kurz in die siedende Lösung getaucht. Wenn sich der Niederschlag gelöst hat, zieht man das Filterpapier mit einer Pinzette aus der Lösung und spült reichlich mit destilliertem Wasser ab. Dabei wird die Lösung auf etwa 25 ml aufgefüllt. Man nimmt das Becherglas vom Kocher, gibt 1 Tropfen Bichromatlösung und etwa 10 g festes Natriumacetat zu. Der sich bildende $BaCrO_4$-Niederschlag wird wie oben abfiltriert und gewaschen. Nun wird auf die oben beschriebene Weise nochmals umgefällt. Der Niederschlag (3. Fällung) wird mit 5—10 ml Äther getrocknet und zur Messung gebracht.

Man arbeite nach Aufgabe 2.4. weiter!

22.3.5. Beispiel

Siehe Versuch 2.4.

22.4. Aufgabe

Barium-140—Lanthan-140-Trennung

22.4.1. Aufgabenstellung

Abtrennung des Lanthan-140 von seiner Muttersubstanz, dem Barium-140, indem die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß das ^{140}Ba ausgefällt und die Mitfällung des ^{140}La vermieden wird.

Verfolge den Aktivitätsabfall des ^{140}La und den Anstieg des ^{140}Ba über mehrere Tage.

Ermittle durch graphische Analyse den Aktivitätsverlauf des ^{140}Ba und ^{140}La anhand der gemessenen ^{140}Ba-Aktivität zum Zeitpunkt der Abtrennung ($t = 0$).

22.4.2. Grundlagen

Neben dem Verfahren zur Abtrennung von Radionukliden durch Mitfällung und Adsorption usw. können auch Abtrennungen in der Weise durchgeführt werden, daß die Fremdstoffe (nicht gewünschte Stoffe) ausgefällt und auskristallisiert werden. Das abzutrennende Nuklid bleibt dann in der Lösung. Die Arbeitsbedingungen sind so zu wählen, daß das Radioelement weder mitgefällt noch adsorbiert wird. Solche Bedingungen, bei denen die Mitfällung vermieden bzw. stark herabgesetzt wird, müssen praktisch bei allen Trennungen von Radioelementen durch Fällungsreaktionen eingehalten werden. Bei der Abtrennung des ^{234}Pa vom ^{234}Th und UI wurde z. B. die Mitfällung durch Zusatz von Rückhalteträger herabgesetzt.

Radiothorium (^{228}Th) kann vom Mesothorium I (^{228}Ra) abgetrennt werden, indem das ^{228}Ra mit Ba-Träger in conc. HCl ausgefällt wird. Das ^{228}Th bleibt unter diesen Bedingungen in Lösung [40]. Dagegen bleibt $MsTh_1$ (^{228}Ra) in Lösung, wenn seine Muttersubstanz ^{232}Th als Hydroxyd ausgefällt wird [41].

Das ^{140}Ba wird aus Spaltprodukten gewonnen. Es geht durch β-, γ-Zerfall in ^{140}La und dieses in inaktives Cer über:

$$^{140}\mathrm{Ba} \xrightarrow[12{,}8\,\mathrm{d}]{\beta,\,\gamma} {}^{140}\mathrm{La} \xrightarrow[40\,\mathrm{h}]{\beta,\,\gamma} {}^{140}\mathrm{Ce}\ \text{(stabil)}.$$

Infolge der kurzen Halbwertzeit des ^{140}La von 40 Stunden eignen sich zur Isolierung solche Methoden, die nur einen geringen Zeitaufwand benötigen [42], [43], [44]. Zur Trennung mit Ionenaustauschern vergleiche Versuch 23.1. [45], [46], [47]. Wenn ^{140}La zu Traceruntersuchungen verwendet werden soll, so ist es günstig, die ^{140}La-Aktivität laufend aus einem $^{140}Ba/^{140}La$-Präparat im Labor abzutrennen. Die ^{140}La-Aktivität bildet sich in wenigen Tagen nach

(Gleichgewicht etwa nach 20 Tagen) und kann nach Bedarf abgetrennt werden [48]. Im Versuch wird die geringe Löslichkeit von $Ba(NO_3)_2$ in rauchender Salpetersäure zur Abtrennung des Bariums ausgenutzt. Das abgetrennte $Ba(NO_3)_2$ wird aufgehoben und für weitere Abtrennungen verwendet.

22.4.3. Zubehör

Barium-140-Lanthan-140-Lösung (trägerfrei ~1 μc/ml),
$Ba(NO_3)_2$ (fest),
konzentrierte HNO_3 (70%ig),
rauchende HNO_3 (80%ig),
verdünnte HCl,
Kältemischung,
2 Bechergläser (100 ml),
1 Kochplatte,
1 komplette Filtriereinrichtung mit Glassinterfritte G 4 (bzw. Emmich-Becher),
2 Meßschälchen,
1 komplette Meßanordnung.

22.4.4. Arbeitsanleitung

Die $^{140}Ba/^{140}La$-Aktivität und etwa 0,6 g $Ba(NO_3)_2$ werden unter Erwärmen in 2 ml H_2O gelöst. [$Ba(NO_3)_2$ kann aus $BaCl_2$ durch Fällen mit konzentrierter HNO_3 aus schwach salzsaurer Lösung hergestellt werden.]

Aus der abgekühlten Lösung fällt man durch Zugabe von 2 ml konzentrierter HNO_3 die Hauptmenge von $Ba(NO_3)_2$ aus. Nun wird bis auf 2 ml eingedampft. Der tiefgekühlten Lösung (Eisbad) setzt man 3 ml rauchende HNO_3 zu, rührt etwa 10—15 Minuten und filtriert vom Niederschlag ab. Es kann mit wenig rauchender HNO_3 gewaschen werden. Das Filtrat ist einzudampfen und auf ein Meßschälchen zwecks Verfolgung des ^{140}La-Abfalls zu bringen. Man verfolge den Abfall etwa 10 Tage lang. Wenn die La-Aktivität im ^{140}Ba nachgewaschen ist, löst man das $Ba(NO_3)_2$ in 2 ml Wasser und fällt mit rauchender HNO_3 wie beschrieben. Enthält das $^{140}Ba/^{140}La$-Präparat HNO_3-lösliche radioaktive Verunreinigungen, so muß das Filtrat der ersten Fällung verworfen werden!

Soll der ^{140}La-Anstieg im ^{140}Ba verfolgt werden, so bringt man ein Teil des $Ba(NO_3)_2$ auf ein Meßschälchen und verfolgt den Aktivitätsanstieg ebenfalls 10 Tage lang.

22.4.5. Beispiel

1 μc Barium-140-Lanthan-140-Gleichgewichtsaktivität wurde, wie beschrieben, unter Zusatz von 0,5 g Bariumnitrat getrennt. Abb. 116 zeigt den Aktivitätsverlauf der isolierten Nuklide (Messungen erfolgten an aliquoten Teilen).

Graphische Analyse: Die allgemeine Gleichung, die den Aktivitätsanstieg und -abfall einer radioaktiven Tochtersubstanz aus ihrer Muttersubstanz beschreibt, lautet:

$$N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$$

N_2 = Aktivität der Tochtersubstanz zur Zeit t,
λ_1 = Zerfallkonstante der Muttersubstanz,
λ_2 = Zerfallkonstante der Tochtersubstanz,
N_2^0 = Aktivität der Tochtersubstanz zur Zeit $t = 0$,
N_1^0 = Aktivität der Muttersubstanz zur Zeit $t = 0$.

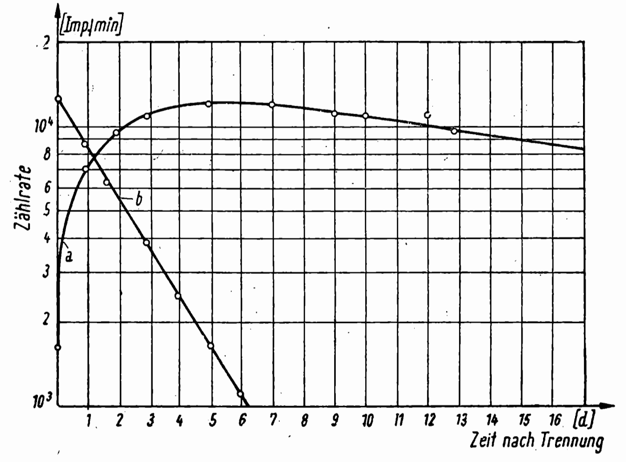


Abb. 116. Aktivitätsabfall des Lanthan-140 (Kurve *b*), Aktivitätsanstieg des Lanthan-140 in Barium-140 (Kurve *a*)

Der erste Teil der Gleichung gibt die aus der Muttersubstanz anwachsenden Tochteratome und deren Zerfall an. Der zweite Teil gibt Auskunft über die ständig vorhandenen Tochteratome.

Ist die Muttersubstanz langlebiger als die Tochtersubstanz, so wird $\lambda_1 < \lambda_2$. Wird die Zeit t sehr groß, dann können in der Gleichung $e^{-\lambda_2 t}$ und $N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$ gegenüber $e^{-\lambda_1 t}$ vernachlässigt werden.

Man erhält somit

$$N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 e^{-\lambda_1 t};$$

da aber

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t}$$

ist, folgt

$$N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1$$

oder

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2}.$$

N_1 beträgt 1500 Imp./min, die Halbwertzeiten für ^{140}Ba und ^{140}La betragen 12,8 d und 1,66 d.

Im radioaktiven Gleichgewicht beträgt die ^{140}La-Tochteraktivität (bei gleicher Impulsausbeute)

$$N_2 = \frac{\frac{0{,}693}{1{,}66}}{\frac{0{,}693}{1{,}66} - \frac{0{,}693}{12{,}8}} \cdot 1600 = 1{,}141 \cdot 1600$$

$$N_2 = 1826 \text{ Imp./min.}$$

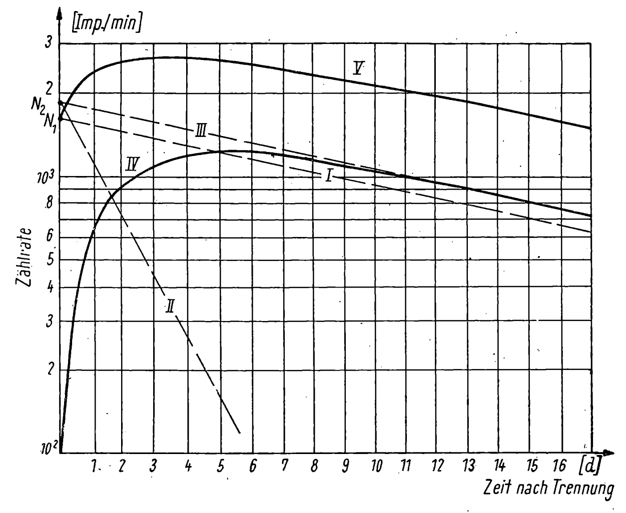


Abb. 117. Aktivitätsverlauf an einem frisch isolierten ^{140}Ba-Präparat

Die graphische Auswertung wird folgenderweise (Abb. 117) durchgeführt:

a) Man trägt im halblogarithmischen System N_1 auf und konstruiert die Zerfallskurve der Muttersubstanz (τ_1): Kurve I.

b) Man rechnet N_2 wie oben aus, trägt diesen Wert ebenfalls ein und konstruiert die Abfallskurve (scheinbare) der Tochtersubstanz (τ_2): Kurve II.

c) Nun wird Kurve I parallel verschoben, so daß sie durch N_2 geht: Kurve III.

d) Jetzt Werte der Kurve II von III abziehen und eintragen. Man erhält Kurve IV, die wahre Tochteraktivität.

e) Werden die Mutteraktivität der Kurve I und die Tochteraktivität der Kurve IV addiert, dann erhält man Kurve V, den Verlauf der Gesamtaktivität.

Literatur

[1] CHLOPIN, W., Z. anorg. Chem. *143*, 97, 1925.
[2] CHLOPIN, W., Ber. dtsch. chem. Ges. *64*, 2653, 1931.
[3] CHLOPIN, W., und B. NIKITIN, Z. anorg. Chem. *166*, 311, 1927.
[4] HENDERSON, L., und F. KRACEK, J. Am. Chem. Soc. *49*, 738, 1927.
[5] DOERNER, H., und W. HOSKINS, J. Am. Chem. Soc. *47*, 662, 1925.
[6] LANDERDALE, R. A., Ind. Eng. Chem. *43*, 1538, 1951.
[7] LIND, S. C., J. E. UNDERWOOD und C. F. WHITTEMORE, J. Am. Chem. Soc. *40*, 465, 1918.
[8] ERBACHER, O., und B. A. NIKITIN, Z. phys. Chem. Abt. A, *158*, 216, 1932.
[9] FAJANS, K., und P. BEER, Ber. dtsch. chem. Ges. *46*, 3486, 1913.
[10] PANETH, F., Phys. Z. *15*, 924, 1914.
[11] HAHN, O., Z. phys. Chem. Abt. A., *144*, 161, 1929.
[12] LOTTERMOSER, A., J. prakt. Chem. *72*, 39, 1905.
[13] LOTTERMOSER, A., J. prakt. Chem. *75*, 374, 1906.
[14] FAJANS, K., und T. ERDEY-GRUZ, Z. phys. Chem. Abt. A *158*, 97, 1932.
[15] IMRE, L., Z. phys. Chem. Abt. A *153*, 127 und 262, 1931.
[16] HAHN, O., und L. MEITNER, Ber. dtsch. chem. Ges. *52*, 1825, 1919;
HAHN, O., und L. MEITNER, Phys. Z. *19*, 221, 1918;
HAHN, O., und L. MEITNER, Phys. Z. *20*, 530, 1919;
HAHN, O., und L. MEITNER, Naturwissenschaften *20*, 363, 1932.
[17] GROSSE, A., Ber. dtsch. chem. Ges. *61*, 237, 1928;
GROSSE, A., und M. S. AGRUSS, Ind. Eng. Chem. *27*, 422, 1935;
GROSSE, A., Phys. Rev. *42*, 567, 1932;
KATZIN, L. I., Q. VAN WINKLE und J. SEDLET, AECD 2811.
[18] ZAVIZZIANO, H., C. R. *200*, 1843, 1935.
[19] DA-TCHANG TCHENG, J. Chinese chem. Soc. *3*, 381, 1935.
[20] GROSSE, A. K., und M. S. AGRUSS, J. Am. Chem. Soc. *57*, 438, 1935.
[21] MADDOCK, A. G., und G. M. MILES, J. Chem. Soc. London 253, 1949.
[22] MAGNUSSON, L. B., S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG, Phys. Rev. *78*, 363, 1950.
[23] THOMPSON, R., AECD 1897, 1948.
[24] MADDOCK, A. G., und G. L. MILES, J. Chem. Soc. London 248, 1949.
[25] OSBORNE, D. W., R. C. THOMPSON und Q. VAN WINKLE, Nat. Nucl. En. Ser. IV—14 B, 1937 New York, 1949.
[26] MEINKE, W. W., J. Chem. Phys. *20*, 754, 1952.
[27] ELSON, R., G. W. MASON, D. F. PEPPARD, P. A. SELLERS und M. H. STUDIER. J. Am. Chem. Soc. *73*, 4974, 1951.
[28] YANG JENG TSONG, C. R. acad. sci. Paris *231*, 1059, 1950.
[29] BARENDREGT, F., und S. TOM, Physica *17*, 817, 1951.

[30] DYRSSEN, D., Svensk. Kem. Tidskr. *62*, 153, 1950.
[31] KRAUS, K. A., u. a., J. Am. Chem. Soc. *72*, 4293, 1950.
[32] LINDNER, M., Phys. Rev. *91*, 642, 1953.
[33] BOUISSIERS, G., J. physique Radium *2*, 72, 1941.
[34] DASSON, J., und M. HAISSINSKY, J. chim. Phys. *48* C, 123, 1952.
[35] EMMANUEL, H., und M. HAISSINSKY, C. R. acad. sci., Paris *206*, 1102, 1938.
[36] HAISSINSKY, M., Nature *156*, 423, 1945;
HAISSINSKY, M., Electrochimie des substances radioactives, Paris 1946;
HAISSINSKY, M., J. chim. Phys. *43*, 66, 1946.
[37] CALVIN, M., C. HEIDELBERGER, J. REID, B. TOLBERT und P. YANKWICH, Isotopic Carbon, New York 1949.
[38] BLEULER, E., und G. J. GOLDSMITH, Experimental Nucleonics, New York 1952.
[39] CORYELL, C. D., und N. SUGARMAN, Radiochemical Studies: The Fission Products, New York, Toronto-London 1951.
[40] YOVANOWITCH, D. K., J. chim. Phys. *23*, 1, 1926.
[41] BOLTWOOD, B. B., Phys. Z. *8*, 559, 1907.
[42] OVERSTREET, R., L. JACOBSON, K. SCOTT und H. FISHER, M. D. D. C. 1142 A, 1943.
[43] SKATCOFF, S., J. A. LEARY, K. A. WALSH, R. A. ELMER, S. S. GOLDSMITH, L. D. HALL, E. G. NEWBURY, J. K. POVELITES und J. S. WADDELL, J. Chem. Phys. *17*, 421, 1949.
[44] WAHL, A. C., und N. A. BONNER, Radioactivity Applied to Chemistry, New York 1951.
[45] SCHUBERT, J., und J. W. RICHTER, A. E. C. D. 1986 (1948).
[46] TOMPKINS, E. R., J. X. KHYM und W. E. COHN, J. Am. Chem. Soc. *60*, 2769, 1947.
[47] KRÜGER, P., und C. D. CORYELL, J. Chem. Educ. *32*, 280, 1955.
[48] SALUTSTY, M. L., und H. W. KIRBY, MLM 889.

23. GRUPPE

IONENAUSTAUSCHER-CHROMATOGRAPHIE

Einführung: Die Ionenaustauschmethoden zählen zu den moderneren Trennverfahren der Chemie und werden in neuerer Zeit auch auf analytische [1], [2], [3] und industrielle Probleme [4] angewandt. Im folgenden soll eine kurze Einführung einen Einblick in die Wirkungsweise der Ionenaustauscher vermitteln.

Ionenaustauschharze sind hochpolymere, wasserunlösliche Substanzen, deren chemisches Grundgerüst dem eines Kunststoffes entspricht. So entsteht z. B. aus Phenol und Formaldehyd das allgemein bekannte Bakelit (Abb. 118).

HO—⟨⟩ HOH ⟨⟩—OH → HO—⟨⟩—CH_2—⟨⟩—OH usw.
(C=O mit H, H)

Abb. 118. Bakelitbildung

Führt man nun noch hydrophile Gruppen in das Molekül ein, z. B. —SO_3H oder —COOH, so erhält man das in Abb. 119 skizzierte Grundgerüst eines Ionenaustauschharzes

HO—⟨⟩(SO_3H)—CH_2—⟨⟩(SO_3H)—OH usw.

Abb. 119. Grundgerüst eines Sulfonsäureharzes

Die uns bekannten Kationenaustauscher tragen in der Hauptsache die folgenden austauschaktiven Gruppen:

$$—SO_3H,\ —COOH,\ —OH,\ —PO(OH)_2,\ —P(OH)_2.$$

Bei Anionenaustauschern findet man

$$—NH_2,\ =NH,\ \equiv N,\ \equiv N—OH$$

als wirksame Gruppen.

Die sogenannten austauschaktiven (hydrophilen) Gruppen können infolge ihres sauren Charakters ihre H-Atome gegen andere Kationen austauschen (Kationenaustauschharz). Die H-Form des Harzes geht z. B. in die Na-Form (R sei das Grundgerüst des Harzes) über.

$$R - SO_3H + Na^+ \rightleftarrows R - SO_3Na + H^+.$$

In den folgenden Gleichungen sind einige der wichtigsten Austauschreaktionen formuliert [5].

Kationenaustauscher:

$$\text{Na-Harz} + CaSO_4 \leftrightarrow \text{Ca-Harz} + Na_2SO_4$$

$$\text{H-Harz} + NaOH \leftrightarrow \text{Na-Harz} + H_2O$$

$$\text{Ca-Harz} + 2\,HCl \leftrightarrow \text{H-Harz} + CaCl_2$$

Anionenaustauscher:

$$\text{OH-Harz} + HCl \leftrightarrow \text{Cl-Harz} + H_2O$$

$$SO_4\text{-Harz} + 2\,NaOH \leftrightarrow \text{OH-Harz} + Na_2SO_4$$

$$\text{Cl-Harz} + Na_2SO_4 \leftrightarrow SO_4\text{-Harz} + 2\,NaCl$$

Diese Austauschgleichgewichte gehorchen in erster Näherung dem Massenwirkungsgesetz. Für genauere Betrachtungen hat man den Selektivitätskoeffizienten als Maßgröße eingeführt.

Die Bindefestigkeit eines Ions am Austauscher hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab:

a) von der Ladung,
b) vom Radius des Ions.

Läßt man z. B. eine Lösung, welche Na^+-, Ca^{2+}-, Fe^{3+}- und Th^{4+}-Ionen enthält, durch eine Kation-Austauschersäule laufen, so werden die Th^{4+}-Ionen zuerst, dann die Fe^{3+}-, Ca^{2+}-Ionen usw. gebunden; läßt man entsprechend Na^+-, K^+-, Rb^+- und Cs^+-Ionen durchlaufen, so werden die kleinen Na^+-Ionen zuerst gebunden usw. Zur Trennung der adsorbierten Ionen eluiert man mit bestimmten Lösungsmitteln die einzelnen Elemente nacheinander von der Säule. Die eluierende Wirkung einer Lösung ist vor allem von ihrem p_H-Wert abhängig, wie aus folgender, oben bereits angeführter Gleichung ersichtlich ist:

$$R - SO_3H + Me^+ \rightleftarrows R - SO_3Me + H^+.$$

Bei hoher H-Ionenkonzentration wird dieses Gleichgewicht nach links verschoben.

Durch Zusatz von Komplexbildnern kann das Gleichgewicht durch Bildung von Komplexverbindungen stark verschoben werden. Man erhält dadurch oft eine hohe selektive Wirkung und gute Trennmöglichkeiten für sehr ähnliche Ionen [6].

Durch richtige Auswahl der Austauschharze und der Elutionsmittel können sehr gute und spezifische Trenneffekte erzielt werden. So wurde z. B. durch die Ionenaustauschchromatographie erstmalig eine Trennung der Seltenen Erden in größerem Maßstab ermöglicht [7], [8].

23.1. Aufgabe

Trägerfreie Abtrennung von UX_1 (^{234}Th) aus Uranylnitrat

23.1.1. Aufgabenstellung

Das im käuflichen Uranylnitrat befindliche Thoriumisotop UX_1, welches sich durch α-Zerfall aus ^{238}U gebildet hat, soll durch eine Solventextraktion mit Äther angereichert werden (Versuch 24.1.). Um UX_1 rein und trägerfrei zu erhalten, wird es mittels einer Ionenaustauschersäule vom restlichen Uranylnitrat abgetrennt. Es ist zu zeigen, daß sich die gesamte β-Aktivität des käuflichen Uranylnitrats in der UX_1-Fraktion befindet. Mit einem α-Szintillationszähler (siehe Aufgabe 8.1.) prüfe man, ob das abgetrennte UX_1 noch Uranverunreinigungen aufweist. (Bei sauberer Abtrennung keine α-Aktivität!)

23.1.2. Grundlagen

Die Abtrennung des UX_1 vom Uran war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Schon im Jahre 1900 stellte Crookes [9] fest, daß Ätherlösungen von Uranylnitrat keine β-Aktivität mehr zeigen. Es stellte sich heraus, daß das Kristallwasser des Uranylnitrats eine wäßrige Phase bildet, in der praktisch das gesamte UX_1 angereichert wird. Hierauf bauen sich einige Trennmethoden auf [10] (vergleiche Aufgabe 24.1.). Neben einer größeren Zahl von Fällungs- und Adsorptionsreaktionen [11], [12], [13], [14] sind auch in den letzten Jahren Ionenaustauscher erfolgreich zur Abtrennung des UX_1 in trägerfreier Form eingesetzt worden. Schweitzer und Whitney [15] adsorbierten Uranylnitratlösung auf einer Kationenaustauschersäule und eluierten mit 3nHCl das Uran. Nach längerem Waschen wird auch das UX_1 eluiert. Eingehende Studien zur Herstellung von trägerfreien Thorium-234-(UX_1)-Präparaten mittels Ionenaustauscher wurden von Dyrssen [16] durchgeführt. Er eluierte das Uran mit 2 n HCl und daran anschließend das UX_1 mit Oxalsäure.

Man beachte, daß das UX_2 im UX_1 rasch anwächst und sich nach etwa 12 Minuten mit dem UX_1 im radioaktiven Gleichgewicht befindet.

23.1.3. Zubehör

2 n Salzsäure,
n/10 Salzsäure,
1 g Uranylnitrat,
1 Spritzflasche,
1 Becherglas mit Wofatit P,
1 Ionenaustauschersäule,
n/2 Oxalsäure,
1 Fortunapipette,
2 Bechergläser, 25 ml,
1 Abdampfschale,
1 Al-Schälchen,
1 komplette Meßanordnung,
1 α-Szintillationszähler.

23.1.4. Arbeitsanleitung

23.1.4.1. Aufbau der Ionenaustauscherkolonne

Die Kolonne besteht aus einem etwa 5 cm langen und 0,5 cm starken (lichte Weite) Glasrohr, das am unteren Ende einen Kapillarhahn und am oberen Ende eine trichterförmige Erweiterung trägt (Abb. 120).

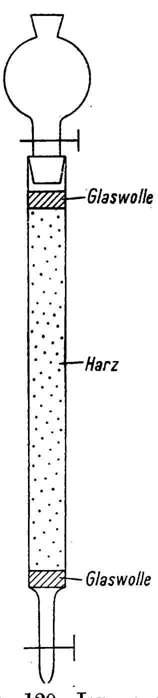


Abb. 120. Ionenaustauschersäule zur UO_2^{++}-Th^{4+}-Trennung

Um beim Füllen der Säule Luftpolster zu vermeiden, füllt man sie mit Wasser und schüttet den Wofatit langsam ein. (Der Wofatit muß vor dem Einfüllen auf seinen Quellungszustand gebracht werden, was durch mehrstündiges Einlegen in destilliertes Wasser erfolgt.) Mit verdünnter Salzsäure wird der Austauscher in den Arbeitszustand versetzt. Dies erreicht man dadurch, daß man so lange 2 n HCl über die gefüllte Säule laufen läßt, bis der Ablauf stark sauer reagiert. Nachdem man etwa $^1/_2$ Stunde gewartet hat, wird noch etwas Säure durch die Kolonne geschickt. Nun wäscht man die Säure mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers aus. Es muß unbedingt darauf geachtet werden, daß das Austauscherharz immer restlos von Flüssigkeit bedeckt ist und die Kolonne nicht leer läuft.

23.1.4.2. Trennvorgang

Der im Versuch 24.1. gewonnene wäßrige Extrakt (Th^{4+} und UO_2^{2+}-Ionen) wird auf die Säule gegeben und adsorbiert. Zunächst wäscht man die Uranylionen mit 15 ml 2 n HCl aus und spült mit 5 ml destilliertem Wasser nach. Die Durchlaufgeschwindigkeit der Elutionslösungen soll 1,2 ml je Milliliter Harz je Minute, das sind etwa 0,3 ml/min, nicht übersteigen. Auf der Säule befindet sich jetzt noch das gesamte UX_1. Dieses wird mit 5 ml $^1/_2$ n Oxalsäure eluiert. Man wäscht mit 5 ml destilliertem Wasser nach, dampft das Eluat ein und bringt den Rückstand auf einem Al-Schälchen zur Messung.

Beim Eindampfen kristallisiert zunächst Oxalsäure aus, die aber restlos absublimiert. Zur Kontrolle, daß das UX_1 frei von Uranylionen ist, kann das Präparat mit einem Szintillationszähler auf α-Strahlen geprüft werden.

Alle Uranrückstände sind zu sammeln!

23.1.5. Beispiel

Aus 2 g Uranylnitrat haben wir durch Solventextraktion nach Versuch 24.1. eine Vortrennung durchgeführt. Die wäßrige Phase wurde auf die Säule gegeben und die Trennung, wie oben beschrieben, vorgenommen.

Ergebnisse: Die β-Aktivität der UX_1-Fraktion führte nach Messung mit einem Glockenzählrohr zu 9834 Imp./min, die α-Aktivität der UX_1-Fraktion ergab nach Prüfung mit dem Szintillationszähler 12 Imp./min.

Die UX_1-Fraktion war also praktisch uranfrei!

23.2. Aufgabe

Trennung des Lanthan-140 vom Barium-140 mit Ionenaustauschern

23.2.1. Aufgabenstellung

Aus einer trägerarmen ^{140}Ba-Lösung ($\sim 1\,\mu c$) soll das Folgeprodukt ^{140}La mit Hilfe von Wofatit vom K.P.S.-Typ trägerfrei abgetrennt werden. Die Eluate werden in einem Flüssigkeits- oder Durchflußzählrohr gemessen und die Ergebnisse (Zählrate gegen Milliliter Eluat) graphisch dargestellt.

23.2.2. Grundlagen

Im Versuch 22.4. sind wir schon einer ^{140}Ba-/^{140}La-Trennung durch Fällungsreaktionen begegnet. Da die Ionenaustauscher in der Radiochemie eine sehr wesentliche Rolle spielen [1], [17], [18], soll dieser Versuch, abgesehen von seiner praktischen Bedeutung, gewisse Grundprinzipien des Ionenaustausches demonstrieren. ^{140}Ba ($T_{1/2} = 12{,}8$ d) zerfällt durch Emission von β-Strahlen (60% 1 MeV und 40% 0,5 MeV) und γ-Quanten (0,5 MeV) in Lanthan-140, das durch Emission harter β-Strahlen und γ-Quanten verschiedener Energie in Cer übergeht [19], [20]. (Über Aktivitätsabfall bzw. -anstieg vergleiche Versuch 22.4.)

Gibt man das zu trennende Gemisch auf die Säule, so werden diese Kationen durch Austausch mit den Kationen der Säule (z. B. NH_4^+) in der oberen Harzzone adsorbiert. Die Trennung erfolgt dann mit einem geeigneten Elutionsmittel (5%ige Citronensäure). Die Elution hängt von der Komplexbildung der zu trennenden Kationen in starkem Maße ab. Citronensäure dissoziiert in drei Stufen nach folgendem Schema:

$$H_3Cit \xrightarrow{-H^+} H_2Cit^- \xrightarrow{-H^+} HCit^{--} \xrightarrow{-H^+} Cit^{3-}.$$

Der Grad der Dissoziation ist von der H^+-Ionenkonzentration abhängig [21]. Im Prinzip bilden alle drei Citratanionen Komplexe, wobei die Komplexbildungstendenz vom Cit^{3-} zum H_2Cit^- abnimmt. Im Bereich von $p_H \sim 3$ liegen praktisch nur H_2Cit^--Ionen vor [22].

In der Säule spielen sich folgende Reaktionen ab:

(1) $$La^{3+} + 3\,NH_4-R \rightleftarrows LaR_3 + 3\,NH_4^+$$

(2) $$La(H_2Cit)_3 \rightleftarrows La^{3+} + 3\,H_2Cit^-.$$

Bezeichnet man die Gleichgewichtskonstanten der Gleichung (1) mit $K_{\text{Austausch}}$, Gleichung (2) mit K_{Komplex} und das Gesamtgleichgewicht zwischen Harz und Lösung mit K_a, so gibt innerhalb bestimmter Grenzen Gleichung (3) die Abhängigkeit K_a vom p_H und der Ammoniumionenkonzentration an [23].

$$K_a = \frac{K_{\text{Austausch}} \cdot K_{\text{Komplex}}}{K_1^3} \left(\frac{H-R}{NH_4^+}\right)^3 \left(\frac{H^+}{H_3Cit}\right)^3; \tag{3}$$

K_1 = erste Dissoziationsstufe der Citronensäure ($H_3Cit \rightleftarrows H_2Cit^- + H^+$). Die Seltenen Erden (La) bilden bei p_H 3 starke Citratkomplexe von der Form $M(H_2Cit)_3$ [24]. Unter diesen Bedingungen existieren noch keine stabilen Citratkomplexe der Erdalkalien (Ba). Erst oberhalb p_H 5 sind die Erdalkalikomplexe beständig. Diese Tatsache bildet die Grundlage zur (Ba-La) Trennung mit Citronensäure bei verschiedenen p_H-Werten [25].

23.2.3. Zubehör

Ionenaustauschersäule mit Vorratsgefäß,
Wofatit K.P.S. in H-Form,
Citratlösung p_H 3,6,
Citratlösung p_H 6,
1 ml ^{140}Ba-Lösung ($\sim 1\,\mu c$),
2 Meßzylinder (20 ml),
2 Bechergläser (50 ml),
2 Al-Schälchen,
1 Flüssigkeits- oder Durchflußzählrohr,
1 komplette Meßanordnung.

23.2.4. Arbeitsanleitung

Die Ionenaustauschersäule ist prinzipiell wie in Abb. 118, Aufgabe 23.1., aufgebaut; sie soll etwa 30 cm lang und 10 mm im Durchmesser sein. Die Kolonne wird, wie im Versuch 23.1.3. beschrieben, gefüllt und in den arbeitsfertigen Zustand gebracht. 1 ml einer ^{140}Ba/^{140}La-Lösung wird auf die fertige Säule gegeben. Danach läßt man bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 3 ml/min etwa 100 cm^3 destilliertes Wasser durch die Säule laufen. Man prüfe, ob das ablaufende Wasser Aktivität aufweist.

Nun eluiert man bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit mit 5%iger Citronensäurelösung vom p_H 3,6. Je 15 ml des Eluats werden fortlaufend im Flüssigkeits- oder Durchflußzählrohr gemessen. Die Ergebnisse werden graphisch dargestellt. (Ordinate: Zählrate; Abszisse: ml Eluat.) Wenn die ablaufenden Proben keine Aktivität mehr aufweisen, wird mit einer Citratlösung vom p_H 6 unter gleichen Bedingungen weitergearbeitet und das Ergebnis ebenfalls in das Diagramm eingetragen. Zur Bestimmung der Nullrate (z_0) muß das Flüssigkeitszählrohr immer mit destilliertem Wasser gefüllt werden. Es ist ferner darauf zu achten, daß das Zählrohr, besonders bei abfallender

Zählrate, gut ausgespült wird. Vor dem Einsetzen in die Apparatur muß das Flüssigkeitszählrohr außen absolut trocken sein! Aus der Barium-140- und Lanthan-140-Fraktion kann je eine Probe (Zählrohrfüllung) mit hoher Zählrate in einem Präparateschälchen eingedampft werden. Durch tägliches Messen kann der ^{140}La-Abfall bzw. der ^{140}Ba-Anstieg (durch Nachbildung der Tochtersubstanz ^{140}La) verfolgt werden.

In welcher Reihenfolge werden Ba^{++} und La^{+++} auf der Säule gebunden? In welcher Reihenfolge erscheinen sie im Eluat? Kann man aus der Elutionskurve auf den quantitativen Gehalt des Eluats schließen?

Ergänzungen: Die Citratlösungen werden mit konzentriertem Ammoniak auf den entsprechenden p_H-Wert eingestellt.

In vollkommen analoger Weise können Strontium-90 und Yttrium-90 voneinander getrennt werden. Zur Elution des ^{90}Y verwendet man zweckmäßigerweise eine Citratlösung vom p_H 2,6; im übrigen gilt das für die Barium-Lanthan-Trennung Gesagte.

Strontium-90 ist mit rund 20 Jahren Halbwertzeit einer der biologisch gefährlichsten β-Strahler. ^{90}Sr reichert sich nach Inkorporierung in den Knochen an und schädigt die blutbildenden Organe. *Der menschliche Körper darf insgesamt höchstens 1 μc aufnehmen!* Es muß auf peinlichste Sauberkeit beim Arbeiten und auf Vermeiden jeglicher Kontamination größter Wert gelegt werden. Alle Rückstände sind sorgfältig zu sammeln.

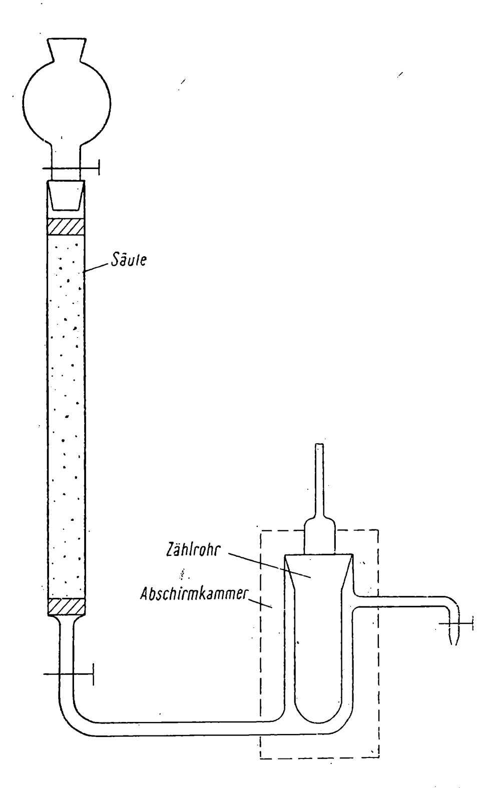


Abb. 121. Apparat zur kontinuierlichen Aktivitätsbestimmung der Elutionsflüssigkeit

23.2.5. Beispiel

Wir haben 1 μc ^{140}Ba/^{140}La-Gleichgewichtsaktivität eingesetzt und den Aktivitätsverlauf in einer kontinuierlich arbeitenden Anordnung (Abb. 121) verfolgt.

In Abb. 122 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Verwendet wurden: Wofatit K.P.S. 200; Citronensäurelösung vom p_H 3,8 und 6.

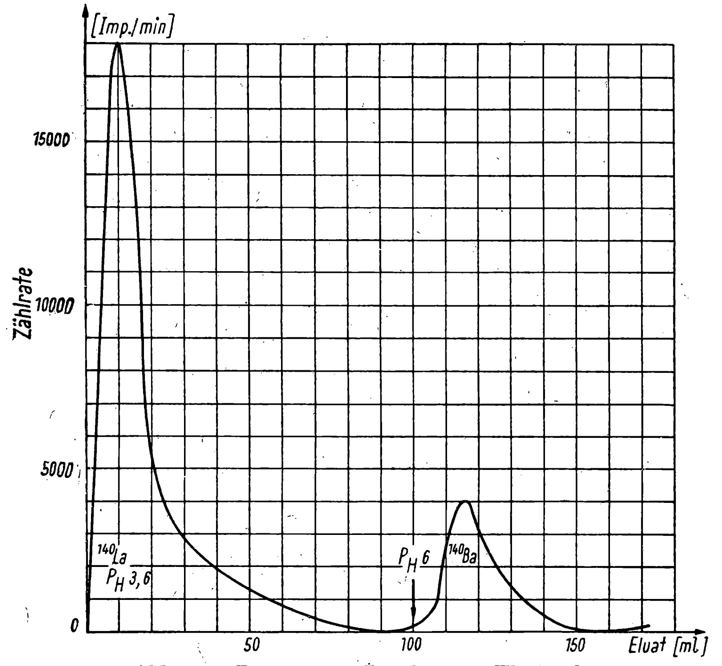


Abb. 122. Barium-140–Lanthan-140-Elutionskurve

23.3. Aufgabe
Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Komplexverbindungen

23.3.1. Aufgabenstellung

Anhand der Adsorption von trägerfreier Strontiumaktivität an Wofatit K.P.S. 200 ist die Dissoziationskonstante des Strontiumcitratkomplexes zu ermitteln.

In der gleichen Weise ist die Dissoziationskonstante des Strontiumtartratkomplexes zu bestimmen. Die Untersuchungen sind im p_H-Bereich von 5 bis 8 vorzugsweise bei p_H 7,5 durchzuführen. Gegebenenfalls kann die p_H- und Konzentrationsabhängigkeit von λ und K_c näher untersucht werden.

23.3.2. Grundlagen

Citronen-, Wein- und Oxalsäure bilden z. B. mit den Erdalkaliionen Komplexverbindungen. Will man die Dissoziationskonstante solcher Komplexe bestimmen, so ist man auf Löslichkeitsbestimmungen oder elektrochemische

Untersuchungen angewiesen [26], [27], [28]. Diese Methoden benötigen alle Komplexkomponenten in makroskopischen Mengen. Dagegen kann bei der Ionenaustauschermethode die Dissoziationskonstante von Komplexverbindungen bestimmt werden, wenn das Kation in radiochemischen Konzentrationen (z. B. 10^{-11} mol/l) vorhanden ist. Infolge des geringen Stoffzusatzes bleibt dann die Konzentration des Komplexbildners in der Lösung praktisch konstant.

Prinzip der Methode: Es wird die Verteilung der Strontiumionen zwischen bestimmten Mengen Austauscher und zwei Lösungen, von der die eine Lösung eine bestimmte Menge des Komplexanions enthält, bestimmt. Anhand der am Harz adsorbierten Strontiumaktivität und der Citratkonzentrationen läßt sich die Dissoziationskonstante berechnen. Zweckmäßigerweise arbeitet man in sehr verdünnten Lösungen, die etwa gleiche Ionenkonzentration haben, damit Fehler, die z. B. durch Volumenänderung bei der Mischung eintreten können, vermieden werden. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen sind die Wein- und Citronensäure restlos dissoziiert [29], und die Dissoziationskonstanten K_c sind durch folgende Gleichungen gegeben [28]:

$$K_c = \frac{[\mathrm{Sr}^{++}]\,[\mathrm{Tartrat}^{--}]}{[\mathrm{Sr\ Tartrat}]},$$

$$K_c = \frac{[\mathrm{Sr}^{++}]\,[\mathrm{Citrat}^{3-}]}{[\mathrm{Sr\text{-}Citrat}^{-}]}.$$

Die Berechnung von K_c aus den Ionenaustauschgleichgewichten erfolgt nach der Gleichung [30], [31]:

$$K_c = \frac{(a)\,(E)}{\lambda\left[u - \frac{a}{\lambda}\right]}.$$

a = Prozente des Kations, die bei Anwesenheit des komplexbildenden Anions vom Austauschharz adsorbiert werden;
b = Prozente des Kations am Harz adsorbiert, wenn Komplexanionen in der Lösung fehlten;
u = Prozente des Kations, die bei Anwesenheit von komplexbildenden Anionen in Lösung bleiben;
V = Prozente des Kations, die bei Abwesenheit von Komplexanionen in Lösung bleiben;
E = molare Konzentration des Komplexbildners und
λ = Verhältnis $\frac{b}{V}$, wenn E nicht in der Lösung vorhanden ist.

23.3.3. Zubehör

Wofatit K.P.S. 200 in der Ammoniumform,
0,165 n NH_4Cl-Lösung vom p_H 7,5,
0,165 n NH_4Cl-Lösung vom p_H 7,5, die 0,01 molar an Citronensäure ist und trägerfreies ^{89}Sr (bzw. frisch abgetrenntes ^{90}Sr) enthält,
0,165 n NH_4Cl-Lösung vom p_H 7,5, die 0,05 molar an Weinsäure ist und trägerfreie Strontiumaktivität enthält,

Bechergläser (100 ml),
3 Pipetten (50 ml),
3 Pipetten (15 ml),
Rührvorrichtungen,
1 Zentrifuge,
1 komplette Meßanordnung.

23.3.4. Arbeitsanleitung

Zunächst müssen die zum Versuch nötigen Lösungen hergestellt werden. Die zugegebene Strontiumaktivität soll so bemessen sein, daß bei Entnahme von aliquoten Teilen diese noch Zählraten von mehreren tausend Imp./min geben.

Der nach Versuch 23.2. hergestellte Wofatit K.P.S. 200 in der R-H-Form wird zur Überführung in die NH_4-R-Form mit einer NH_4Cl-Lösung (p_H 7,5) im Überschuß behandelt. Das Harz wird mit destilliertem Wasser zur Beseitigung des überschüssigen Salzes gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Aktivitätsmessungen können mit Flüssigkeitszählrohren oder auch durch Eindampfen der aliquoten Teile zur Trockne mit Glockenzählrohren erfolgen.

Man entnimmt den einzelnen Lösungen je ein Aliquot, bestimmt die Zählraten z und setzt diese als Maß für die Gesamtaktivität der einzelnen Lösungen ein. 50 ml der einzelnen Lösungen werden mit je 1 g Wofatit in der NH_4-Form etwa 2 Stunden bei 25° C gerührt oder intensiv geschüttelt. Die Lösungen werden zentrifugiert und die Zählraten in aliquoten Teilen ermittelt (Maße für nichtadsorbierte Aktivität).

Unter Verwendung der Gleichung für K_c werden die Dissoziationskonstanten für Strontiumcitrat und Strotiumtartrat berechnet.

Werden Lösungen von verschiedenem p_H verwandt, so läßt sich die Strontiumadsorption (λ) in Abhängigkeit vom p_H-Wert untersuchen.

23.3.5. Beispiel

Wir haben Lösungen, die 0,165 molar an NH_4Cl, 0,05 molar an Weinsäure und 0,01 molar an Citronensäure waren, bei verschiedenen p_H-Werten untersucht. Die Ergebnisse sind aus den Tabellen 21 und 22 ersichtlich.

Je Versuch wurde 1 g lufttrockenes NH_4-Harz verwendet. Der Wassergehalt der lufttrockenen Substanz betrug 22%.

Tabelle 21: Adsorption von Radiostrontium in einer 0,156 molaren NH_4Cl-Lösung an K.P.S. 200 bei 25° C in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung

p_H der Lösung	Gesamt-aktivität der Lösung (Imp./min)	Sr-Aktivität in Lösung (Gleichgewicht) (Imp./min)	% Sr in Lösung	Sr-Aktivität adsorb. am Austauscher (Imp./min)	% Sr adsorb.	λ
7,5	5740	492	8,6	5248	91,4	10,6
6,3	5740	721	12,57	5019	87,43	6,9
5,8	5740	812	14,14	4928	85,86	6,13
5,1	5740	1346	23,45	4394	76,55	3,26

Tabelle 22: Dissoziationskonstanten von Strontiumtartrat und Strontiumcitrat bei 25° C und p_H 7,5

Substanz	Gesamt-aktivität der Lösung (Imp./min)	Sr-Aktivität in Lösung (Gleichgewicht) (Imp./min)	% Sr in Lösung	Sr-Aktivität adsorb. am Austauscher (Imp./min)	% Sr adsorb.	K_c
Sr-Citrat	5748	2464	42,85	3284	57,15	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
Sr-Tartrat	5748	1434	25,00	4314	75	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$

Die gefundenen Werte für K_c stimmen sehr gut mit Literaturwerten überein [27], [28], [32].

Literatur

[1] SAMUELSON, O., Ion-Exchangers in Analytical Chemistry, New York 1953.
[2] BOYD, G. E., J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, J. Am. Chem. Soc. *69*, 2818, 1947.
[3] SCHUBERT, J., und G. E. BOYD, Manhattan Project Report CN 1873 Jan., 1945.
[4] GERSTNER, F., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. *57*, 221, 1953.
[5] GRIESSBACH, R., in Houben-Weyl, Band I/1, Stuttgart, 1958.
[6] SCHUBERT, J., und J. W. RICHTER, J. Am. Chem. Soc. *70*, 4259, 1948.
[7] KETELLE, B. H., und G. E. BOYD, J. Am. Chem. Soc. *69*, 2800, 1947.
[8] MARINSKY, J. A., L. E. GLENDENIN und C. D. CORYELL, J. Am. Chem. Soc. *71*, 2781, 1949.
[9] CROOKES, W., P. R. S. London *A 66*, 409, 1900.
[10] NORSTRÖM, A., L. G. SILLÉN, Sv. Kem. T. *60*, 227, 1948.
[11] ERBACHER, O., W. HERR und M. WIEDEMANN, Z. anorg. Chem. *252*, 282, 1944.
[12] MEYER, S., und E. SCHWEIDLER, Sitz. Ber. Akad. Wien IIa, *193*, 1057, 1904.
[13] LEVIN, M., Phys. Z. *7*, 692, 1906.
[14] RITZEL, Z. phys. Chem. *67*, 725, 1909.
[15] SCHWEITZER, G. K., und J. B. WHITNEY, „Radioaktive Tracer Techniques", New York 1949.
[16] DYRSSEN, D., Svensk. Kem. T., Nr. *7*, 153, 1950.
[17] SCHUBERT, J., „Priciples of Ion Exchange", Academic Press, New York.
[18] JOHNSON, W. C., L. L. QUILL und F. C. DANIELS, Chem. Eng. News *25*, 2495, 1947.
[19] CORYELL, C. D., und N. SUGARMAN, „Radiochemical Studies: The Fission Products", Nat. Nucl. En. Series Div. IV, Vol. 9, New York 1951.
[20] FRIEDLANDER, G., und J. W. KENNEDY, „Introduction to Radiochemistry", New York 1949.
[21] BATES, R. G., und G. D. PINCHING, J. Am. Chem. Soc. *71*, 1274, 1949.
[22] SCHUBERT, J., und J. W. RICHTER, J. Am. Chem. Soc. *70*, 4259, 1948.
[23] KETELLE, B. H., und G. E. BOYD, J. Am. Chem. Soc. *69*, 2800 u. 2859, 1947.
[24] COHN, W. E., G. W. PARKER und E. R. TOMPKINS, Nucleonics *3*, Nr. 5, 22, 1948.
[25] KRUGER, P., und C. D. CORYELL, J. Chem. Educ. *32*, 280, 1955.
[26] MUUS, J., und H. LEBEL, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math.-fys. Medd. *13*, Nr. 19, 1936.
[27] JOSEPH, N. R., J. Biol. Chem. *164*, 529, 1946.
[28] CANNAN, R. K., und A. KIBRICK, J. Am. Chem. Soc. *60*, 2314, 1938.
[29] BRITTON, H. T. S., „Hydrogen Ions", Vol. I, S. 194, New York 1943.
[30] SCHUBERT, J., J. Phys. Colloid Chem. *52*, 340, 1948.
[31] SCHUBERT, J., und J. W. RICHTER, J. phys. Chem. *52*, 350, 1948.
[32] HASTINGS, A. B., E. C. McLEAN, L. EICHELBERGER, J. L. HALL und E. DACOSTA, J. Biol. Chem. *107*, 351, 1934.

24. GRUPPE

SOLVENTEXTRAKTION

Einführung: Die Solventextraktion beruht auf der Tatsache, daß sich eine Substanz bei Behandlung mit zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln in diesen mit bestimmten Mengenverhältnissen verteilt. Dieses Verhältnis ist bei einer bestimmten Temperatur (im Gleichgewicht) konstant und bei gleichbleibender Molekülgröße von der Konzentration des Systems unabhängig.

Gibt man eine bestimmte Menge eines Stoffes X zu einem solchen heterogenen System, bis Gleichgewicht erreicht ist, so ändert sich die freie Energie von X in Phase 1 mit zunehmender Stoffmenge X in dieser Phase. Im Gleichgewicht ist die Änderung der freien Energie in beiden Phasen gleich.

Für die Änderung der freien Energie dF gilt, wenn die Konzentration c so gering ist, daß ideale Verhältnisse vorliegen, folgende Beziehung:

$$dF = RT\, d\ln c.$$

Im Gleichgewicht ist dann

$$dF_1 = dF_2,$$

$$RT\, d\ln c_1 = RT\, d\ln c_2.$$

Wird nun integriert, so erhält man

$$\ln c_1 + k_1 = \ln c_2 + k_2,$$

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = k_1 - k_2,$$

$$\frac{c_2}{c_1} = k.$$

Die Verteilung gehorcht dem NERNSTschen Verteilungssatz. Dabei ist c_1 die Konzentration im ersten und c_2 die Konzentration im zweiten Lösungsmittel. k ist die Verteilungskonstante. Sind die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Verteilungssatzes nicht erfüllt, so ist das Verhältnis aus den beiden Konzentrationen nicht mehr konstant. Solche Fälle liegen vor, wenn der gelöste Stoff in einem der beiden Solventien dissoziiert oder assoziiert. Während es bei Extraktionen, die dem NERNSTschen Gesetz streng gehorchen, nicht gelingt, einen Stoff restlos zu extrahieren, ist das bei konzentrationsabhängigen Systemen nahezu quantitativ möglich.

Es seien a Gramm einer Substanz in A ml Wasser gelöst. Die Extraktion soll n-mal mit B ml nichtwäßrigem Lösungsmittel durchgeführt werden. Nach der ersten Extraktion bleiben x_1 Gramm in der wäßrigen Phase, während $(a - x_1)$ g sich in der organischen Schicht befinden. Die Konzentrationen in der wäßrigen (c_A) und nichtwäßrigen (c_B) Schicht betragen:

$$c_A = \frac{x_1}{A},$$

$$c_B = \frac{(a - x_1)}{B}.$$

Die Verteilungskonstante berechnet sich nach

$$k = \frac{x_1/A}{(a - x_1)/B}.$$

Ist k bekannt, läßt sich x_1 ausrechnen:

$$x_1 = \frac{k \cdot A}{B + k \cdot A} \cdot a.$$

Bei n Extraktionen verbleiben in der wäßrigen Phase (x_n) g,

$$x_n = \left(\frac{k \cdot A}{B + k \cdot A}\right)^n \cdot a.$$

Zur Trennung bestimmter Gemische durch Solventextraktion werden sehr oft Komplexbildner verwendet. Man kann auf diese Weise sehr hohe Selektivwirkungen erreichen.

So können RaD und RaE mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff dadurch getrennt werden, daß beim p_H-Wert 3 das RaE in die organische Phase geht, während RaD in der wäßrigen Phase verbleibt. Beim p_H-Wert 9 kann das RaD extrahiert werden [1].

β-Diketone, wie Acetylaceton und Dibenzoylmethan [2] sind sehr oft bei der Trennung von Spaltprodukten verwandt worden. Die Enolform des Ketons reagiert mit den verschiedenen Kationen, wie hier am Beispiel des Dibenzoylmethans mit Th^{4+} (Abb. 123) gezeigt wird, in folgender Weise:

```
      CH                            CH
R—C//   \C—R + Th⁴⁺ → R—C//   \C—R
  |       ||                 |       ||
  OH      O                  O\     .O
                               \Th.
                                 /4
```

Abb. 123 Dibenzoylmethankomplex des Thoriums (R = Benzolrest)

Dabei hat das Thorium die Koordinatenzahl 8.

In den letzten Jahren ist ein substituiertes Acetylaceton, das Thenoyltrifluoraceton, eben wegen seiner Selektivität bekannt geworden und zur Extraktion der verschiedensten Radionuklide verwendet worden [3], [4], [5], [6]. Die Thenoyltrifluoracetonkomplexe mit den verschiedenen Kationen sind meist nur in einem sehr eng begrenzten p_H-Bereich beständig. So lassen sich beispielsweise Thorium, Polonium, Blei, Thallium und Aktinium nacheinander durch Änderung des p_H-Wertes als TTA-Komplexverbindungen mit Benzol extrahieren.

24.1. Aufgabe

Uran-Thorium-Trennung

24.1.1. Aufgabenstellung

Das im Uranylnitrat befindliche Thoriumisotop UX_1, das sich durch α-Zerfall des ^{238}U gebildet hat, soll durch Extraktion mit Äther abgetrennt bzw. angereichert werden.

24.1.2. Grundlagen

Ebenso wie Ionen aus einer wäßrigen Lösung mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert werden, lassen sich Ionen aus einer organischen Phase mit Wasser ausschütteln. Ein solcher Fall liegt bei der Abtrennung des UX_1 (^{234}Th) aus Uranylnitrat vor. Das $UO_2(NO_3)_2$ ist in Äther sehr gut löslich, während das Thoriumnitrat darin fast unlöslich ist. Beim Lösen von Uranylnitrat in Äther tritt folgende Reaktion ein:

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O + y\,\text{Äther} \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot y\,\text{Äther} \cdot z\,H_2O + (6 - z)\,H_2O\,.$$

Mit Wasser läßt sich praktisch das gesamte UX_1 auf Grund seiner guten Löslichkeit (im Wasser) extrahieren. Man muß aber beachten, daß das Uranylnitrat auch gut wasserlöslich ist und demzufolge wenigstens teilweise mit extrahiert werden kann. Da es sich um eine konzentrationsabhängige Extraktion handelt, nimmt man — um den Urangehalt der wäßrigen Phase so klein wie möglich zu halten — sehr wenig Wasser. Im allgemeinen genügt zur Abtrennung des UX_1 schon das Kristallwasser ($(6 - z)\,H_2O$) des Uranylnitrats als wäßrige Phase. Trotz mehrfacher Extraktion ist es nicht möglich, das UX_1 uranfrei zu isolieren. Will man reines, trägerfreies UX_1 erhalten, so kann man es, z. B. mit Hilfe einer Ionenaustauschersäule (Aufgabe 23.1.), vom restlichen Uran abtrennen.

24.1.3. Zubehör

1 g Uranylnitrat,
wassergesättigter Äther,
1 kleiner Scheidetrichter (25 ml),
1 Fortunapipette,
2 Bechergläser (25 ml),
Pipetten,
Reibschalen,
Al-Meßschälchen,
1 komplette Meßanordnung,
1 α-Szintillationszähler.

24.1.4. Arbeitsanleitung

Das $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ wird in einer Reibschale sehr fein pulverisiert. Man wägt 1 g in eine hohe Al-Schale ein und bringt es unter einem β-Zählrohr

zur Messung. Dann wird das $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ quantitativ in einen Scheidetrichter gegeben und mit 2 Tropfen destilliertem Wasser und 10 ml wassergesättigtem Äther vorsichtig! geschüttelt. Nachdem das Salz gelöst ist, bilden sich zwei Schichten aus. Während das $UO_2(NO_3)_2$ sich im Äther löst, befindet sich das UX_1 neben etwas Uranylnitrat in der wäßrigen Phase. Man läßt einige Minuten absetzen und saugt dann die Ätherschicht mit einer Fortunapipette sehr sorgfältig ab. Die wäßrige Schicht hat etwa ein Volumen von 0,5 ml. Danach werden nochmals 5 ml Äther in den Scheidetrichter gegeben und der Vorgang des Ausschüttelns und Abpipettierens wird wiederholt. Die sehr geringe wäßrige Phase wird auf ein Meßschälchen gebracht und eingedampft. Es werden die α- und β-Aktivität des Präparates mit einem α-Szintillationszähler bzw. Glockenzählrohr bestimmt. Im Falle der Weiterverarbeitung nach Versuch 23.1. verdünnt man die wäßrige Phase mit 6 ml 0,1 n HCl und bringt diese Lösung auf die Ionenaustauschersäule.

24.1.5. Beispiel

Aus 0,5 g Uranylnitrat wurde durch zweifache Extraktion UX_1, wie beschrieben, abgetrennt, und die UX_1-Fraktion auf einem Meßschälchen eingedampft und gemessen.

β-Aktivität der 0,5 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$: $z = 2984$ Imp./min,
β-Aktivität der UX_1-Fraktion: $z = 3206$ Imp./min,
α-Aktivität der UX_1-Fraktion: $z = 549$ Imp./min.

Das Gewicht der UX_1-Fraktion betrug 10 mg. UX_1 ist trägerlos abgetrennt, so daß praktisch 10 mg Uranylnitrat (2% der eingesetzten Gesamtmenge) mit extrahiert wurden.

Wie erklärt sich die Tatsache, daß die UX_1-Fraktion eine höhere Zählrate als die Ausgangssubstanz lieferte?

24.2. Aufgabe

Abtrennung des Jod aus Spaltprodukten

24.2.1. Aufgabenstellung

Es soll das Jod aus einer Lösung von Spaltprodukten durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff abgetrennt werden. Man führe zwei Abtrennungen (trägerfrei und mit 20 mg KJ-Träger) durch.

24.2.2. Grundlagen

Neben der Gewinnung des Radiojods aus bestrahltem Tellur oder Spaltprodukten durch Destillation (vgl. 26. Gruppe) werden sehr häufig Extraktionsverfahren zur Abtrennung verwendet [7], [8]. Allgemein extrahiert man das Jod in elementarer Form (J_2) mit Tetrachlorkohlenstoff. Liegt es als J^- in wäßriger Lösung vor, so muß es mit HNO_2 oxydiert werden. Befinden sich

noch Bromaktivitäten in der Lösung, so oxydiert man mit $KMnO_4$. Dabei wird das J^- in JO_3^- und das Br^- in freies Brom übergeführt. Das Brom wird abgetrennt und das JO_3^- mit Hydroxylaminchlorhydrat zum J_2 reduziert und extrahiert. Man kann auch so verfahren, daß mit Natriumhypochlorit zum Perjodat (JO_4^-) oxydiert und mit $NH_2OH \cdot HCl$ zum J_2 reduziert wird. Das Radiobrom bleibt bei der folgenden Extraktion als Br^- in der wäßrigen Lösung.

Nach GLENDENIN und METCALF [9] ist die Oxydation mit NaClO dann notwendig, wenn zur Abtrennung Jodträgersubstanz zugegeben wird. Es hat sich gezeigt [10], daß keine gleichmäßige Aktivitätsverteilung zwischen Träger und dem Radiojod erfolgt und dadurch Störungen bei der Abtrennung eintreten können. Werden Tracer und Träger zunächst zum JO_4^- oxydiert und dann zum elementaren Zustand reduziert, so erhält man völlige Gleichverteilung der Aktivität.

24.2.3. Zubehör

Radiojodlösung ($\sim 0{,}2\,\mu c$),
KJ-Trägerlösung (10 mg/ml),
NaClO-Lösung (5%ig),
1 n Hydroxylaminchlorhydratlösung,
2 n Na_2CO_3-Lösung,
verdünnte Salpetersäure,
$AgNO_3$-Lösung,
Tetrachlorkohlenstoff,
$NaHSO_3$-Lösung,
Filtriereinrichtung,
Scheidetrichter,
Bechergläser (50 ml),
1 komplette Meßanordnung.

24.2.4. Arbeitsanleitung

Etwa 10 ml der Radiojodlösung und 2 ml Trägerlösung werden in einen 100 ml Scheidetrichter gegeben. Mit 2 n Na_2CO_3-Lösung macht man die Lösung alkalisch.

Nun wird 1 ml einer etwa 5%igen Natriumhypochloritlösung zugegeben und gut gemischt. Mit konzentrierter HNO_3 säuert man vorsichtig an, gibt 1 ml einer 1 n $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung zu und extrahiert das J_2 dreimal mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff. Aus dem CCl_4 schüttelt man das Jod mit natriumbisulfithaltigem Wasser (10 ml) aus, bis beide Phasen farblos sind. Zur wäßrigen Lösung gibt man 1 ml 5 n HNO_3 und wenige Tropfen $NaNO_2$-Lösung zu und extrahiert wie beschrieben.

Die wäßrige Phase wird mit 5 n HNO_3 angesäuert, zum Sieden erhitzt und das Jod mit 0,1 n $AgNO_3$ (tropfenweise zugegeben) in der Siedehitze unter starkem Rühren ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwa

20 ml H_2O und 5 ml Äthylalkohol gewaschen. Man trocknet bei 110 °C und bringt das AgJ zur Messung.

24.2.5. Beispiel

Es wurde eine Reihe Extraktionsversuche nach der oben gegebenen Anleitung durchgeführt. In allen Fällen betrug die wäßrige Phase 15 ml, während mit 10 ml CCl_4 extrahiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 23: Ergebnisse der Jodextraktion mit CCl_4 in Abhängigkeit von der Trägermenge

KJ-Träger (insgesamt)	Gesamt-J-Aktivität z	1. Extraktion		2. Extraktion		3. Extraktion		Gesamtaktivität extrahiert
(mg)	(Imp./min)	(Imp./min)	(%)	(Imp./min)	(%)	(Imp./min)	(%)	(%)
—	8493	2679	31,5	697	8,2	255	3	42,7
5	8493	4638	54,5	551	6,5	341	4	65,0
10	9551	5321	56	984	12	328	4	72,0
20	8598	5249	61	687	8	112	1,3	70,3
30	8620	6732	78	603	7	302	3,5	88,5

24.3. Aufgabe

Isolierung von trägerarmem Radiobrom

24.3.1. Aufgabenstellung

Aus Spaltprodukten ist das Brom-82 durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff trägerarm abzutrennen.

24.3.2. Grundlagen

Brom läßt sich in ähnlicher Weise wie das Radiojod durch Extraktion mit CCl_4 gewinnen. An Stelle des $NaNO_2$ verwendet man $KMnO_4$ als Oxydationsmittel in salpetersaurer Lösung. Durch Kaliumpermanganat werden die Br^--Ionen zu Br_2 oxydiert. Eventuell vorhandenes Jod geht unter diesen Bedingungen in JO_3^- über (vgl. Aufgabe 24.2.). Liegt das Radiobrom in einer höheren Oxydationsstufe vor (z. B. als BrO_3^-), so wird mit H_2S zum Bromid reduziert und dann mit Permanganat oxydiert [11], [12].

24.3.3. Zubehör

Radiobromlösung,
Tetrachlorkohlenstoff,
1 n $KMnO_4$-Lösung,
konzentrierte Salpetersäure,
H_2S-Kipp,
1 n $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung,
Scheidetrichter,
Bechergläser (50 ml),
n/10 $AgNO_3$-Lösung,
1 komplette Filtriereinrichtung,
1 komplette Meßanordnung.

24.3.4. Arbeitsanleitung

Die bromhaltige Lösung (etwa 20 ml) wird mit 5 mg $KBrO_3$-Träger versetzt. Ist die Lösung jodhaltig, so werden noch 10 mg KJO_3-Träger zugegeben. Man leitet H_2S ein (2 Minuten) und erwärmt zum Sieden. Die abgekühlte Flüssigkeit bringt man in einen Scheidetrichter, gibt etwas 5 n HNO_3 zu und oxydiert mit 1 n $KMnO_4$-Lösung (tropfenweise zugeben), bis die Lösung leicht violett bleibt. Mit 10 ml CCl_4 wird das Br_2 extrahiert. Die beiden Phasen werden getrennt und CCl_4 mit 10 ml Wasser, das etwas $NH_2OH \cdot HCl$ enthält, ausgeschüttelt. Das Hydroxylamin reduziert Br_2 zu Br^-. Jod wird nicht reduziert, so daß eventuell mit CCl_4 ausgeschüttelte Jodaktivität nicht mit in die wäßrige Phase geht. Das gebrauchte CCl_4 wird verworfen. Zur Beseitigung radioaktiver Verunreinigungen kann der Vorgang — Oxydation, Extraktion mit CCl_4 und Ausschütteln mit Wasser — 2- bis 3mal wiederholt werden. Dem wäßrigen Extrakt fügt man 1 ml 5 n HNO_3 zu, erwärmt zum Sieden und fällt mit n/10 $AgNO_3$-Lösung AgBr aus. Es wird filtriert, mit 10 ml H_2O und 10 ml Äthylalkohol gewaschen. Bei 110 °C wird getrocknet und der Niederschlag gemessen. Man prüfe auf radiochemische Reinheit des Broms und bestimme die Ausbeute!

24.3.5. Beispiel

Aus einem Brom-82-Jod-131-Gemisch wurde das Radiobrom, wie in der Arbeitsanleitung beschrieben, abgetrennt. Die Extraktion haben wir 3mal durchgeführt.

^{82}Br-Aktivität (eingesetzt):

$$z = 14307 \text{ Imp./min};$$

^{82}Br-Aktivität (nach Extraktion gefunden):

$$z = 6914 \text{ Imp./min}$$
$$= 48{,}3\,\% \text{ der eingesetzten Aktivität.}$$

Die ^{82}Br-Abfallskurve zeigte, daß keine meßbaren Jod-131-Verunreinigungen mit extrahiert wurden.

Literatur

[1] BONISSIÈRES, G., und C. FERRADINI, Analyt. Chim. Acta *4*, 610, 1950.
[2] GÖTTE, H., Z. Naturforsch. *1*, 377, 1946.
[3] REID, J. C., und M. CALVIN, J. Am. Chem. Soc. *72*, 2948, 1950.
[4] HAGEMANN, F. J., Am. Chem. Soc. *72*, 768, 1950.
[5] CORNICK, R. E., und W. H. MC VEY, J. Am. Chem. Soc. *71*, 3182, 1949.
[6] WERNER, L., A. E. C. D. 2729.
[7] COOK, G. B., J. EAKINS und N. VEALL, Intern. J. Appl. Rad. Isot. *1*, 85, 1956.
[8] KATCOFF, S., C. R. DILLARD, H. FIMTON, B. FINKLE, J. A. SEILER und N. SUGARMAN, Radiochemical Studies: The Fission-Products Book 3 Paper 280, 1635.
[9] GLENDENIN, L. E., und R. P. METCALF, Radiochemical Studies: The Fission Products Book 3 Paper 278, 1625.
[10] GLENDENIN, L. E., R. P. METCALF, T. B. NOVEY und C. D. CORYEL, Radiochemical Studies: The Fission Products Book 3 Paper 279, 1629.
[11] GLENDENIN, L. E., R. R. EDWARDS und H. GEST, Radiochemical Studies: The Fission Products Book 3 Paper 232.
[12] BRADY, E. L., und G. W. CAMPBELL, Radiochemical Studies: The Fission Products Book 3 Paper 231, 1449.

25. GRUPPE

RADIOPAPIERCHROMATOGRAPHIE

Einführung: Das Verfahren der Papierchromatographie wurde im Jahre 1944 von CONSDEN, GORDON und MARTIN [1] bei der Trennung von Aminosäuren entdeckt. Sie versuchten, an Stelle des bei der Verteilungschromatographie zur Verwendung kommenden Silicagels Papierstreifen einzusetzen. Mittels der Verteilungschromatographie ist man in der Lage, hydrophile Stoffe (z. B. Aminosäuren) zu trennen. Dazu wird eine Säule mit Silicagel — die eine bestimmte Menge Wasser enthält (stationäre Phase) — verwendet. Die zu trennenden Substanzen werden auf die Säule gegeben und mit organischen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Chloroform usw., „entwickelt". Infolge der verschiedenen Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Stoffe zwischen der organischen und wäßrigen Phase (Gel usw.) werden die Komponenten verschieden schnell ausgewaschen und damit getrennt. Die Verteilung gehorcht dem NERNSTschen Verteilungssatz (vgl. Gruppe 24).

$$\alpha = \text{const} = \frac{c_1}{c_2}$$

c_1 = Konzentration in wäßriger Phase,
c_2 = Konzentration im Eluiermittel.

Die Papierchromatographie kann in der Mehrzahl der Fälle als reine Verteilungschromatographie aufgefaßt und nach den dort geltenden Gesetzmäßigkeiten berechnet werden. Es erfolgt also eine Art Ausschüttelung der zu trennenden Substanzen zwischen den wasserhaltigen Zellulosefasern und dem wassergesättigten organischen Lösungsmittel in den Hohlräumen des Papiers.

Als eine der wichtigsten Größen wird der R_f-Wert (Retensionsfaktor) in der Papierchromatographie verwendet. Er stellt ein Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit einer bestimmten Verbindung (unter gleichen Arbeitsbedingungen) dar und ist folgendermaßen definiert:

$$R_f = \frac{\text{Weg : Startpunkt} \rightarrow \text{Fleckenmittelpunkt}}{\text{Weg : Startpunkt} \rightarrow \text{Lösungsmittelfront}}.$$

Er kann also nur $\leqslant 1$ sein [2].

Der R_f-Wert hängt natürlich von der Größe der Phasen und vom Verteilungskoeffizienten α ab [3], [4].

Mathematisch lassen sich folgende Beziehungen ableiten [5]:

$$R_f = \frac{1}{\left(1 + \alpha \frac{A_s}{A_L}\right)}$$

A_S = Querschnittsfläche der wäßrigen Phase,
A_L = Querschnittsfläche der Elutionsphase.

Je größer α ist, um so kleiner ist der R_f-Wert [6]. Sind die Größen R_f, A_S, A_L bekannt, läßt sich der Verteilungskoeffizient α in folgender Weise berechnen:

$$\alpha = \frac{A_L}{A_s}\left(\frac{1}{R_f} - 1\right).$$

In bestimmten Fällen dürften aber neben der Verteilungschromatographie (besonders bei stark polaren Substanzen) auch Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen [7]. Unter bestimmten Bedingungen finden auch Ionenaustauschvorgänge an den Karboxylgruppen des Papieres statt. Das Papier wirkt hier wie ein Ionenaustauschharz von sehr geringer Kapazität. Diesen Adsorptions- und Ionenaustauschvorgängen muß man, besonders bei papierchromatographischen Untersuchungen mit trägerfreien Radioelementen, Beachtung schenken, da sie Aktivitätsverluste durch Spurenadsorption verursachen können.

Durch die Verwendung von Radionukliden in der Papierchromatographie konnte die Leistungsfähigkeit dieser Methode in verschiedener Hinsicht gesteigert werden. Besonders in bezug auf die quantitativen Methoden bringen die radiometrischen Auswertungen infolge der hohen Empfindlichkeit eine Reihe von Vorteilen mit sich. Eine besondere Schwierigkeit bei der Papierchromatographie besteht darin, die Substanzflecken auf dem Papier sichtbar zu machen. Das geschieht in den meisten Fällen durch Farbreaktionen. Die Trennung und quantitative Bestimmung vieler Stoffe scheitert jedoch am Fehlen geeigneter Farbreaktionen. Bei radiometrischen Bestimmungen sind Farbreaktionen nicht notwendig. In bestimmten Fällen können inaktive Stoffe durch radioaktive Reagenzien in markierte Derivate übergeführt und auf diese Weise durch Strahlenmessung lokalisiert und identifiziert werden. Haben die papierchromatographisch getrennten inaktiven Substanzen (Elemente) große Einfangsquerschnitte für Neutronen, dann lassen sich die Chromatogramme durch Neutronenbestrahlung im Reaktor entwickeln und radiometrisch auswerten. In den letzten Jahren ist es gelungen, Radionuklide in trägerfreier Form papierchromatographisch zu trennen. Dadurch ist die Papierchromatographie zu einem wichtigen Verfahren der Gewinnung und Abtrennung von trägerfreien Radionukliden geworden [8], [9]. Im Mittel werden etwa 60—80 γ Substanz für eine papierchromatographische Trennung eingesetzt. In trägerfreier Form stellt 1 Millicurie $H_2{}^{35}SO_4$ $6{,}8 \cdot 10^{-5}$ mg und 1 mc $H_3{}^{32}PO_4$ $1 \cdot 10^{-5}$ mg Substanz dar, d. h., vom Standpunkt der Stoffmenge könnten 1 Curie Phosphorsäure und 1 Curie Schwefelsäure, deren Gewicht zusammen 78 γ beträgt, papierchromatographisch in einem Lauf getrennt werden. Wenn auch die Verhältnisse nicht

überall so günstig wie im genannten Falle liegen, so zeigt sich doch, daß auf diese Weise beträchtliche Aktivitäten getrennt bzw. gereinigt werden können. Die einzelnen Substanzflecken können vom Papierstreifen abgeschnitten und die Radioelemente (Verbindungen) durch Extraktion oder Veraschung des Papieres in trägerfreier Form gewonnen werden.

Arbeitsmethodik: Die papierchromatographischen Arbeiten müssen in geschlossenen Gefäßen bei konstanter Temperatur und Lösungsmitteldampfkonzentration durchgeführt werden. Je nach der Arbeitsweise unterscheidet man zwischen der

a) aufsteigenden Chromatographie (Abb. 124),
b) absteigenden Methode (Abb. 125) und der
c) Rundfilterchromatographie (Abb. 126).

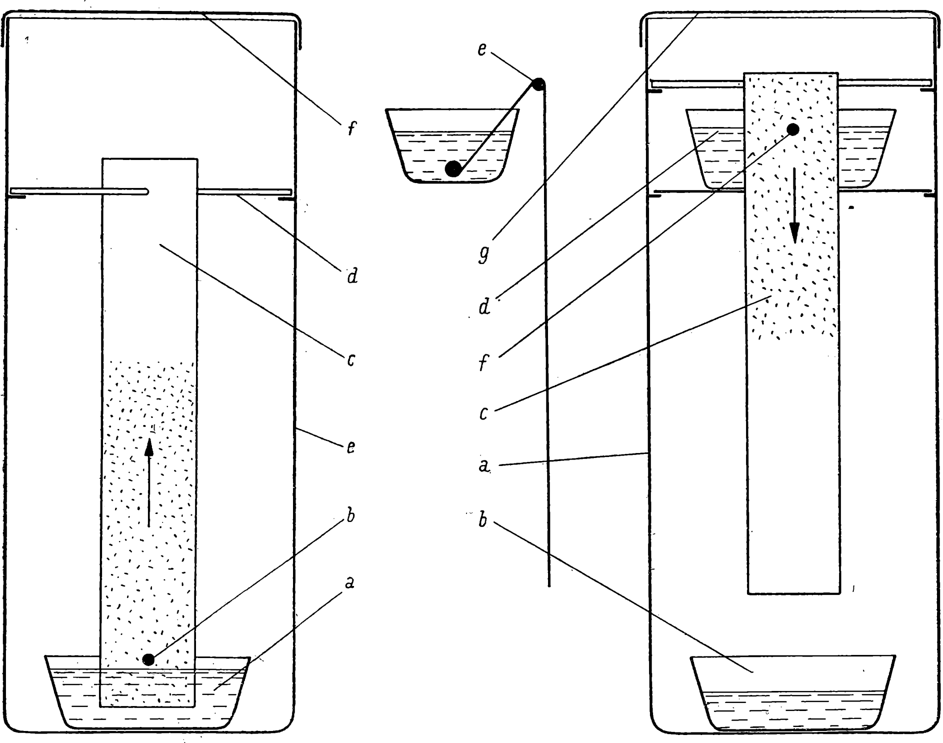


Abb. 124. Aufsteigende Methode

a) Schale mit Lösungsmittel
b) Startpunkt
c) Papier
d) Glasstab
e) Glasgefäß
f) Deckel

Abb. 125. Absteigende Methode

a) Glasgefäß
b) Schale mit Wasser und Lösungsmittel
c) Papierstreifen
d) Schale mit Lösungsmittel
e) Glasstäbe
f) Startpunkt
g) Deckel

Bei der Verwendung von Papierstreifen (auf- und absteigende Methode) ist die Laufrichtung zu beachten. Die meisten Papiere haben einen Pfeil oder sind in der Strömungsrichtung 2 cm länger. Können diese Merkmale nicht gefunden werden, so bringt man einen Tropfen Wasser auf das Papier. Die Längsachse des sich bildenden elliptischen Fleckes ist dann die Laufrichtung. Die Substanzen werden etwa 3 cm vom unteren Rand (bei Rundfilterchromatographie am Mittelpunkt) aufgetragen. Die Substanzflecken dürfen nicht

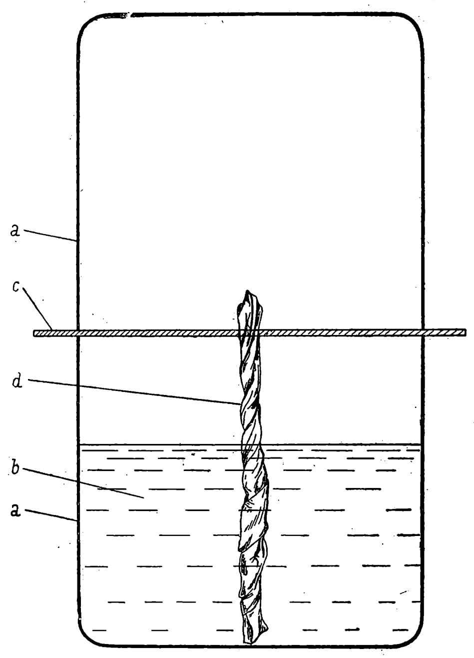


Abb. 126. Rundfilterchromatographie

a) Glasschale
b) Lösungsmittel
c) Filterpapier
d) Filterpapierrolle

in das Lösungsmittel tauchen! Aufgetragen werden nur etwa 10—30 γ jeder Komponente des zu trennenden Gemisches. Die Konzentration der Substanzlösung soll etwa 1%ig (bezogen auf jede Komponente) sein. Das sind je mm³ 10 γ jeder Komponente. Zum Auftragen der Substanzen eignen sich Pipetten mit $^1/_{1000}$ ml Einteilung (Blutpipetten). Es ist darauf zu achten, daß die Substanzflecken nicht zu groß werden. 1 mm³ ergibt einen Fleck von etwa 6 mm Durchmesser. Sind verdünntere Lösungen aufzutragen, dann kann man die Konzentrierung auf dem Papier vornehmen, indem portionsweise etwa 1—2 mm³ auf das Papier (Startpunkt) gebracht werden. Wenn das Lösungsmittel verdampft ist, folgt eine weitere Portion usw.

25.1. Aufgabe

Papierchromatographische Cäsium-Rubidium-Trennung

25.1.1. Aufgabenstellung

Trennung eines $^{137}Cs/^{86}Rb$-Gemisches mit Phenol und HCl in trägerfreier Form.

Die radiochemische Reinheit eines ^{137}Cs- und eines ^{86}Rb-Präparates ist papierchromatographisch zu prüfen.

Bestimmung der R_f-Werte.

25.1.2. Grundlagen

Nach LEDERER [10] kann man die anorganischen papierchromatographischen Methoden in 3 Gruppen einteilen:

a) Trennungen mit Lösungsmitteln, die starke Säuren enthalten,

b) Trennungen mit Lösungsmitteln, die Komplexbildner, Basen oder schwache Säuren enthalten,

c) Trennungen unter den Bedingungen des sogenannten „Nonequilibrium".

Für die Trennung von trägerfreien Radionukliden hat besonders die Gruppe a) — Trennung mit Lösungsmitteln, die starke Säuren enthalten — Bedeutung. Zunächst verhalten sich unter diesen Bedingungen auch unwägbare Stoffmengen genauso, als ob sie in wägbarer Form vorliegen würden, d. h., die R_f-Werte bleiben konstant, auch wenn es sich um nichtwägbare Spuren eines Radioelementes handelt [8], [9], [11]. In Gegenwart von starken Säuren werden Nebeneffekte, wie die Ionenaustauscheigenschaften des Papiers, praktisch restlos unterdrückt. Dadurch ist man in der Lage, auch geringste Aktivitäten trägerfreier Radionuklide papierchromatographisch zu trennen.

Die Verwendung von radioaktiven Leitisotopen zu den verschiedensten chemischen Umsetzungen setzt eine hohe radioaktive und radiochemische Reinheit der eingesetzten Radionuklide voraus, d. h., sie müssen frei von jeglicher Fremdaktivität sein. Wenn auch die radioaktiven Verunreinigungen meist sehr gering sind, so können sie sich doch bei bestimmten chemischen Umsetzungen anreichern und dadurch beträchtliche Fehler verursachen. Eine große Zahl der heute käuflich erhältlichen Radionuklide enthält bestimmte Anteile an radioaktiven Verunreinigungen. Das hängt, wenn es sich um Spaltprodukte handelt, von der Trennmethode und dem chemischen Verhalten des Nuklids ab. Die durch Teilchenbeschuß aus inaktiven Stoffen hergestellten radioaktiven Kernarten können ebenfalls radioaktive Verunreinigungen aufweisen. Dies kann zunächst seine Ursachen darin haben, daß das eingesetzte Targetmaterial nicht rein ist. So hat man aus einem durch Neutronen aktivierten chemisch „reinen" Rubidiumchloridpräparat neben dem ^{86}Rb noch eine beträchtliche ^{137}Cs-Aktivität papierchromato-

graphisch nachweisen können, d. h., das zur Bestrahlung gelangte Rubidiumchlorid enthielt noch etwas Cäsium. Andererseits können durch Nebenreaktionen bei der Herstellung der radioaktiven Atomarten trotz reinster Targetmaterialien andere aktive Verunreinigungen entstehen. Bei der Herstellung von trägerfreiem ^{131}Cs aus $BaCl_2$ durch Neutronenbeschuß entstehen u. a. folgende radioaktive Atomarten:

$$^{131}Ba,\ ^{32}P,\ ^{35}S.$$

$$^{130}Ba\ (n,\gamma)\ ^{131}Ba \rightarrow {}^{131}Cs$$

$$^{35}Cl\ (n,p)\ ^{35}S$$

$$^{35}Cl\ (n,\alpha)\ ^{32}P.$$

Mit Hilfe der Radiopapierchromatographie gelingt es in vielen Fällen auf einfachem Wege, die Präparate auf radioaktive Reinheit zu prüfen und die Verunreinigungen gegebenenfalls abzutrennen.

25.1.3. Zubehör

^{137}Cs-Lösung (0,5 μc/ml) trägerfrei,
^{86}Rb-Lösung (0,5 μc/ml) trägerfrei,
$^{137}Cs/^{86}Rb$-Gemisch ($\sim 1\,\mu$c/ml) trägerfrei,
Phenol,
2 n HCl,
Mikropipette,
SCHLEICHER-SCHÜLL-Papier 2043 b,
Chromatographierzylinder mit Zubehör,
Fön,
komplette Meßanordnung.

25.1.4. Arbeitsanleitung

Zunächst schüttelt man 100 g kristallines Phenol mit 100 ml 2 n HCl, bis alles Phenol gelöst ist. Die organische Phase wird abgetrennt und in das Chromatographiergefäß (Schale) gebracht.

Man schneide einen 9 cm breiten und mindestens 40 cm langen SCHLEICHER-SCHÜLL-2043 b-Papierstreifen aus (Laufrichtung beachten) und teile ihn durch Bleistiftstriche in 3 cm breite Streifen. Etwa 3 cm vom unteren Rand ziehe man einen Querstrich, auf den die zu trennenden Substanzen (Startpunkt) mit einer Mikropipette aufgetragen werden.

Zweckmäßigerweise werden die auf Reinheit zu prüfenden ^{86}Rb- und ^{137}Cs-Verbindungen auf die beiden äußeren und das $^{86}Rb/^{137}Cs$-Gemisch auf den mittleren Streifen aufgetragen. Nun taucht man den Papierstreifen in das Phenol-HCl-Gemisch und läßt über Nacht nach der aufsteigenden Methode laufen. Am nächsten Morgen markiert man die Lösungsmittelfront und trocknet mit einem Fön. Nun werden die Streifen getrennt und einzeln mit einem Glockenzählrohr durchgemessen. Bei automatischen Auswertegeräten wählt man

2 mm Spaltbreite und einen schrittweisen Vorschub von 2 mm. Steht kein automatisches Gerät zur Verfügung, dann werden die einzelnen Papierstreifen auf eine mit Millimetereinteilung versehene Schiene gebracht und in entsprechender Weise durch mechanisches Vorschieben ausgewertet. Die Zählraten sind in Abhängigkeit vom Weg graphisch darzustellen und die R_f-Werte für Cs und Rb zu berechnen.

Anmerkung: Wenn Barium-, Sulfat- und Phosphat-Aktivitäten zugegen sind, so bleiben Ba^{2+} und SO_4^{2-} am Startpunkt sitzen. Das PO_4^{3-} wandert mit dem Cs^+ und muß unter Umständen nach der Extraktion mit HCl auf einem anderen Streifen mit Butanol/1n HCl vom Cs^+ getrennt werden (Cs: $R_f = 0{,}1$; PO_4^{3-}: $R_f = 0{,}7$). Der qualitative Nachweis der Phosphorsäure im Cs-Fleck kann durch Absorptionsmessungen anhand der β^--Teilchenenergie (^{32}P: 1,71 MeV, ^{137}Cs: 0,6 MeV) oder durch Anfärben der Cs-Flecken mit verdünnter Ammonmolybdatlösung (Gelbfärbung) erfolgen.

25.1.5. Beispiel

Verwendet wurde ein relativ weit abgeklungenes trägerarmes Rubidium-86-chlorid-Präparat, das 12 γ Rb/mm³ mit der Aktivität von 0,05 μc/mm³

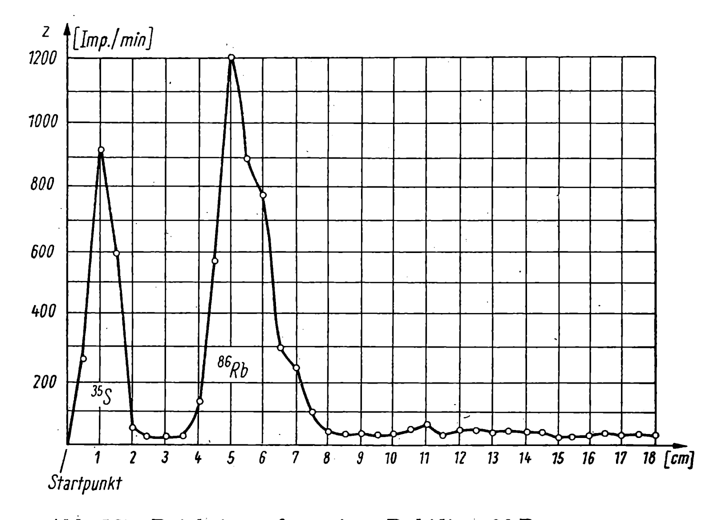


Abb. 127. Reinheitsprüfung eines Rubidium-86-Präparates

enthielt. Die $^{137}CsCl$-Lösung enthielt 4 γ Substanz/mm³ mit der Aktivität 1 μc/mm³. Aufgetragen wurden je 2 mm³ der beiden Lösungen. Nach der oben gegebenen Arbeitsvorschrift wurden die in Tabelle 24 folgenden Zählraten ermittelt. Laufzeit der Chromatogramme 16 Stunden. Die Lösungsmittelfront war 22 cm gelaufen. (Hierzu Abb. 127.)

Tabelle 24: Meßprotokoll

Abstand vom Startpunkt (cm)	Chromatogramm 1 Rubidium z (Imp./min)	Chromatogramm 2 Cäsium z (Imp./min)	Chromatogramm 3 Cäsium-Rubidium-Gemisch z (Imp./min)
Startpunkt	31	22	84
0,5	230	20	189
1,0	972	16	1369
1,5	601	24	782
2,0	51	21	435
2,5	18	15	209
3,0	31	21	94
3,5	82	19	51
4,0	139	4	112
4,5	591	12	438
5,0	1204	18	1307
5,5	914	7	1102
6,0	781	28	634
6,5	304	16	422
7,0	261	21	189
7,5	104	17	161
8,0	68	14	91
8,5	42	17	51
9,0	61	22	24
9,5	59	21	32
10,0	49	32	48
10,5	68	51	59
11,0	89	93	137
11,5	15	951	1452
12,0	22	3469	7821
12,5	42	9342	7987
13,0	31	8127	6496
13,5	24	2436	1972
14,0	14	654	748
14,5	18	409	501
15,0	9	271	211
15,5	14	206	143
16,0	0	181	101
16,5	12	121	72
17,0	16	98	51
17,5	12	82	48
18,0	16	48	31
18,5	24	42	24
19,0	9	48	52
19,5	13	31	37
20,0	17	12	8
20,5	12	0	19
21,0	24	19	34
21,5	18	7	46
22,0	12	5	31

Man erkennt also, daß das Rubidiumpräparat eine Fremdaktivität enthält (^{35}S). Das Cäsium-137 war offensichtlich frei von radioaktiven Verunreinigungen. (Hierzu Abb. 128 u. 129.)

$$R_f\text{-Wert für } ^{86}\text{Rb} = \frac{5}{22} = 0{,}24 ,$$

$$R_f\text{-Wert für } ^{137}\text{Cs} = \frac{12{,}5}{22} = 0{,}56 .$$

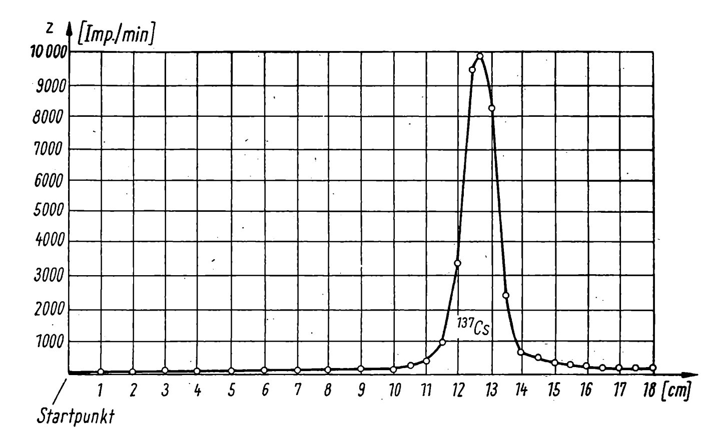


Abb. 128. Reinheitsprüfung eines Cäsium-137-Präparates

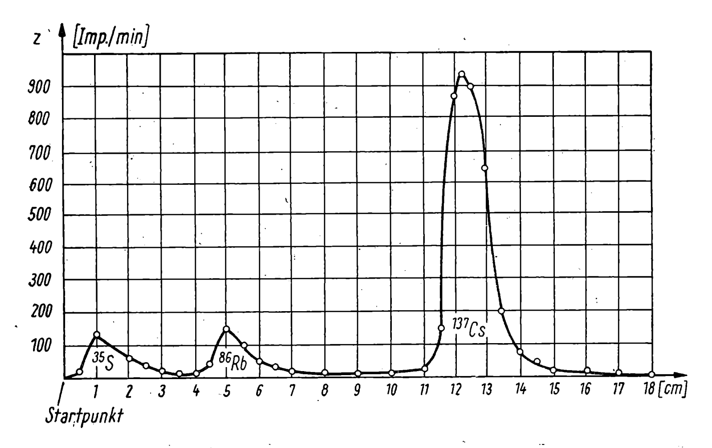


Abb. 129. Papierchromatographische Rubidium-Cäsium-Trennung

25.2. Aufgabe

Herstellung von trägerfreiem Yttrium-90 durch Papierchromatographie

25.2.1. Aufgabenstellung

Trennung des ^{90}Y von seiner Muttersubstanz ^{90}Sr auf SCHLEICHER-SCHÜLL-Papier 2043b nach der aufsteigenden Methode mit einem Alkohol-Ammonrhodanidgemisch. Radiometrische Auswertung der Chromatogramme. Bestimmung der R_f-Werte für beide Substanzen.

Verfolge den Aktivitätsabfall vom ^{90}Y sowie den Aktivitätsanstieg vom ^{90}Sr über mehrere Tage.

25.2.2. Grundlagen

Yttrium-90 kann aus inaktivem Y durch (n, γ)-Reaktion im Reaktor, aus Zr durch (n, p)-Reaktion oder als Zerfallsprodukt aus ^{90}Sr-Präparaten gewonnen werden. In der Mehrzahl der Fälle gewinnt man es durch Abtrennung vom ^{90}Sr. Das Strontium-90 wird aus den Uranspaltprodukten gewonnen und steht etwa 20 Tage nach der Abtrennung mit dem ^{90}Y im radioaktiven Gleichgewicht.

$$^{90}\mathrm{Sr} \xrightarrow[28\,\mathrm{a}]{\beta^-\,(0{,}6\,\mathrm{MeV})} {}^{90}\mathrm{Y} \xrightarrow[64\,\mathrm{h}]{\beta^-\,(2{,}3\,\mathrm{MeV})} \mathrm{Zr}\ (\mathrm{stabil}).$$

Man ist daher in der Lage, aus einem einzigen Sr-Präparat alle paar Tage die nachgebildete ^{90}Y-Aktivität abzutrennen. Infolge der kurzen Halbwertzeit (62 h) des ^{90}Y kommen nur solche Methoden zur Trennung in Frage, die einen geringen Zeitaufwand erfordern. Neben der Verwendung von Ionenaustauschern (vgl. Gruppe 23.2.) bietet sich besonders die Papierchromatographie als einfache und schnelle Trennmöglichkeit an [12], [13], [14]. Die getrennten Aktivitäten lassen sich anhand der Strahlenenergie (^{90}Y 2,3 MeV) (^{90}Sr 0,6 MeV) identifizieren. Die Sr/Y-Trennung erfolgt mit einem Lösungsmittel, das einen Komplexbildner enthält (vgl. Versuch 25.1.2.). Unter den gegebenen Versuchsbedingungen bildet das Yttrium im Gegensatz zum Strontium mit Rhodanidionen stabile Komplexverbindungen. Das Yttrium-90 bleibt im Versuch am Startpunkt adsorbiert, wenn die aufgetragene Stoffmenge nicht mehr als 7 γ beträgt, d. h., die in vielen Fällen geradezu lästigen Adsorptionserscheinungen werden hier zur papierchromatographischen Trennung (trägerfrei) ausgenutzt. Die Fleckengröße und -lage hängt von der ^{90}Y-Menge ab. Strontium zeigt dagegen immer einen konstanten R_f-Wert. Versetzt man das Lösungsmittel (Äthanol-NH_4SCN-Wasser) mit 1 n HCl, so zeigt Y einen ebenfalls konstanten R_f-Wert von 0,76. Dies ist gleichzeitig ein experimenteller Beweis für unsere früheren Behauptungen (Aufgabe 25.1.), daß in Gegenwart von starken Säuren die Adsorption am Papier unterdrückt wird.

25.2.3. Zubehör

$^{90}Sr/^{90}Y$-Lösung (im r. a. Gleichgewicht) ~ 100 μc/ml,
10%ige wäßrige NH_4SCN-Lösung,
Äthylalkohol,
SCHLEICHER-SCHÜLL-Papier 2043 b,
Mikropipette (5 mm³),
Chromatographiergefäß,
Glasschale,
Fön,
Al-Absorberfolie ~ 1,2 mm ~ 300 mg/cm²,
1 komplette Meßanordnung.

25.2.4. Arbeitsanleitung

Die papierchromatographische $^{90}Sr/^{90}Y$-Trennung erfolgt nach der aufsteigenden Methode (siehe Versuch 25.1.). Auf einem etwa 40 cm langen und 6 cm breiten Papierstreifen (S&S 2043 b) trägt man in bekannter Weise ~0,2 μc (2 mm³) einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen trägerfreien $^{90}Sr/^{90}Y$-Lösung an 2 Punkten auf. Als Lösungsmittel wird eine Mischung von Äthylalkohol mit einer 10%igen wäßrigen Ammonrhodanidlösung im Verhältnis 5 : 3 verwendet. Die Laufzeit soll mindestens 40 Minuten, jedoch nicht mehr als 3 Stunden betragen. Man markiert die Lösungsmittelfront, trocknet, trennt die beiden Streifen und wertet die Chromatogramme radiometrisch, wie früher beschrieben (Versuch 25.1.), aus. Nachdem die Zählraten ermittelt und die R_f-Werte berechnet sind, werden die einzelnen Flecken höchster Aktivität (3 · 3 cm²) ausgeschnitten. Man verfolgt den Abfall des ^{90}Y sowie den Aktivitätsanstieg des ^{90}Sr-Streifens etwa 14 Tage lang. Die Meßwerte sind graphisch darzustellen.

Extraktion der ^{90}Y-Aktivität: Der Papierstreifen mit der Yttriumaktivität des zweiten Chromatogramms wird in ein großes Reagenzglas gebracht und mit 10 ml einer 3 n HCl behandelt (10 Minuten). Die Salzsäure wird mittels eines Glasfilterstäbchens und einer einfachen Apparatur, Abb. 130, abgesaugt. Man spült mit etwa 2—3 ml 3 n HCl nach und dampft die Lösung zur Trockene ein. Anhand der am Filter und der eingedampften Lösung gemessenen Zählraten ist die Ausbeute der Extraktion zu ermitteln.

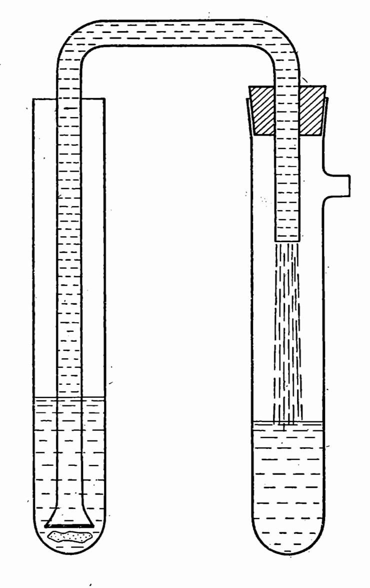


Abb. 130. Apparat zur Extraktion der Nuklide von Filterpapier

25.2.5. Beispiel

Aufgetragen wurden $\sim 0{,}2\,\mu c$ eines ^{90}Sr-Präparates, das sich mit der Tochtersubstanz ^{90}Y im Gleichgewicht befand. Substanzmenge: etwa $2\,\gamma$, Laufzeit: 80 Minuten. Dabei hatte die Lösungsmittelfront 18 cm zurückgelegt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 25 und in Abb. 131 zusammengefaßt.

Tabelle 25: Meßprotokoll

Abstand vom Startpunkt (cm)	Chromatogramm 1 z (Imp./min)	Chromatogramm 2 z (Imp./min)
Startpunkt	191	412
0,5	1421	1229
1,0	2396	2119
1,5	1817	849
2,0	924	439
2,5	386	201
3,0	191	106
3,5	107	53
4,0	80	39
4,5	51	26
5,0	38	31
5,5	19	24
6,0	23	16
6,5	17	13
7,0	9	9
7,5	21	11
8,0	16	21
8,5	12	16
9,0	17	14
9,5	7	17
10,0	8	9
10,5	12	8
11,0	23	11
11,5	19	17
12,0	31	21
12,5	37	39
13,0	46	39
13,5	61	48
14,0	72	158
14,5	218	632
15,0	2217	1781
15,5	1715	1394
16,0	881	469
16,5	392	251
17,0	121	99
17,5	48	41
18,0	21	12



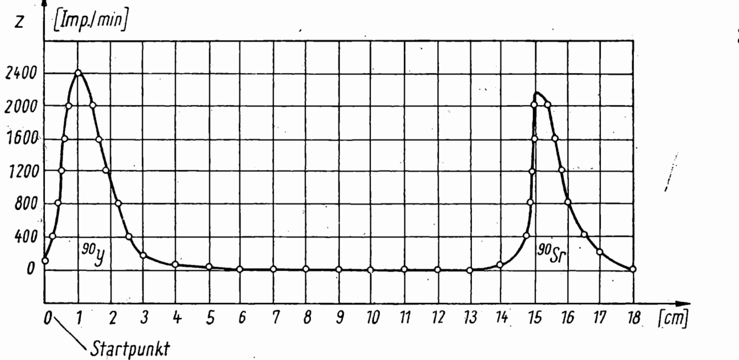


Abb. 131. Papierchromatographische ^{90}Sr-^{90}Y-Trennung nach der aufsteigenden Methode, Laufzeit 80 min, Lösungsmittelfront 18 cm vom Startpunkt

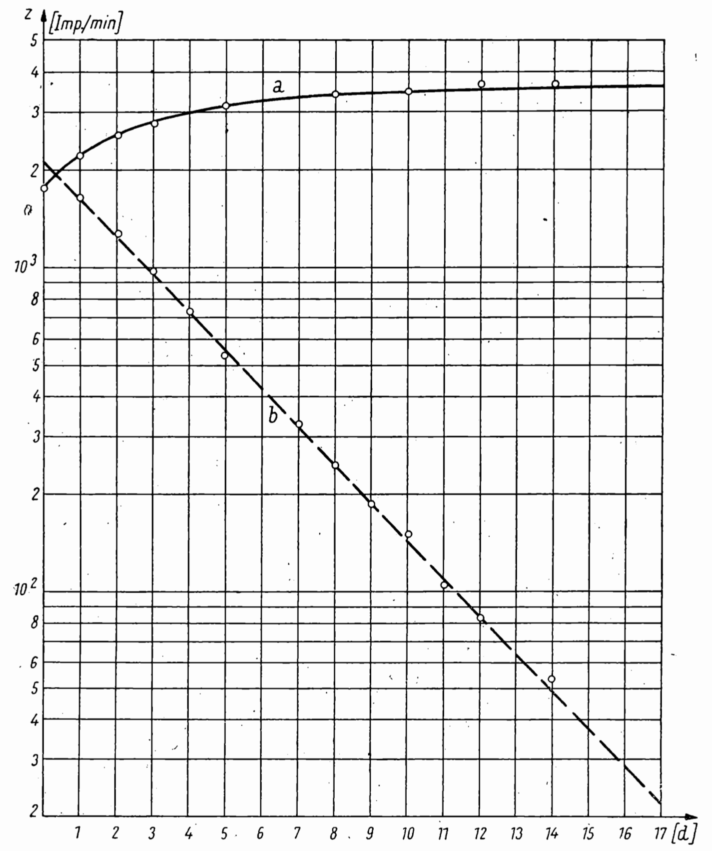


Abb. 132. Aktivitätsverlauf der Strontium- und Yttrium-Fraktion

a) Anstieg des ^{90}Sr-Präparates b) Abfall des ^{90}Y-Präparates

Die Abb. 132 (^{90}Sr-Anstieg; ^{90}Y-Abfall) zeigt, daß die Trennung gelungen ist und das Yttrium mit 64 h abfällt.

Extraktion mit 3n HCl:

$z_{\text{Filter}} = 27$ Imp./min,

$z_{\text{Eluat}} = 2609$ Imp./min,

Ergebnis: $\sim 99\%$ der Aktivität wurden extrahiert.

Es wurden folgende R_f-Werte ermittelt:

$$^{90}\text{Y}: R_{f_{\text{I}}} = \frac{1{,}2}{18} = 0{,}07, \quad R_{f_{\text{II}}} = \frac{1}{18} = 0{,}06;$$

$$^{90}\text{Sr}: R_{f_{\text{I}}} = \frac{15}{18} = 0{,}88, \quad R_{f_{\text{II}}} = \frac{15{,}2}{18} = 0{,}89.$$

25.3. Aufgabe

Papierelektrophoretische Trennung von radioaktivmarkierten Säuren

25.3.1. Aufgabenstellung

Trennung eines Sulfat-Orthophosphat-Gemisches mit verdünnter HCl (0,5 n) nach dem Prinzip der Papierelektrophorese. Radiometrische Auswertung der Trennung. Die Substanzflecken sind durch Farbreaktionen sichtbar zu machen.

25.3.2. Grundlagen

Bringt man eine Elektrolytlösung in ein elektrisches Feld, so wandern die Ionen entsprechend ihrer Ladung in Richtung der Anode bzw. Kathode und können im Falle der Elektrolyse dort abgeschieden werden. Führt man die Trennung ohne Abscheidung an einer Elektrode durch, so nennt man den Vorgang Ionophorese oder Elektrophorese. Solche elektrophoretischen Untersuchungen werden sehr oft zum Studium elektrokinetischer Vorgänge, wie der Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit und der Ionenbeweglichkeit, angewandt. Bei einem Spannungsgefälle von 1 V/cm beträgt die Wanderungsgeschwindigkeit geladener Teilchen etwa 10^{-4} cm/sec. Die Geschwindigkeit wird natürlich von der Ladung, Größe und Gestalt der Teilchen beeinflußt.

1948 konnte WIELAND [15], [16] u. a. zeigen, daß die Elektrophorese auch auf Filterpapier durchzuführen ist. Dadurch können viele Schwierigkeiten, die sich bei der allgemeinen Elektrophorese in der Praxis zeigen, umgangen werden. Die Papierelektrophorese kann in der Mehrzahl der Fälle mit sehr geringen Hilfsmitteln durchgeführt werden und hat sich in den letzten Jahren zu einer eleganten Methode zur Trennung von Radionukliden entwickelt. Die rasche Entwicklung wird besonders dadurch deutlich, daß

1950 nur zehn, 1954 weit über tausend Veröffentlichungen über papierelektrophoretische Arbeiten bekannt wurden [17]. Die gelungene Trennung der Seltenen Erden [18] und die Abtrennung des Radiums vom Ba-Träger [19] auf papierelektrophoretischem Wege können als Maß für die Leistungsfähigkeit der Methode angesehen werden.

Sind größere Stoffmengen zu trennen, so läßt sich die Elektrophorese kontinuierlich in sehr einfacher Weise durchführen. Dazu läßt man das zu trennende Gemisch langsam auf einem breiten Papierstreifen herabfließen. Quer zur Strömungsrichtung wird ein elektrisches Feld angelegt. Entsprechend der Wanderungsrichtung und -geschwindigkeit der geladenen Teilchen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der Strömungsgeschwindigkeit erreichen die Teilchen an verschiedenen Stellen den unteren Papierrand und können so getrennt werden (Abb. 133). Die papierelektrophoretische Trennung eines Phosphat-Sulfatgemisches in verdünnter HCl beruht auf dem unterschiedlichen Grad der Ionisation beider Säuren. Die Orthophosphorsäure ist kaum dissoziiert und bleibt demzufolge nahe dem Startpunkt sitzen. Die Schwefelsäure wandert dagegen relativ schnell in Richtung Anode [20].

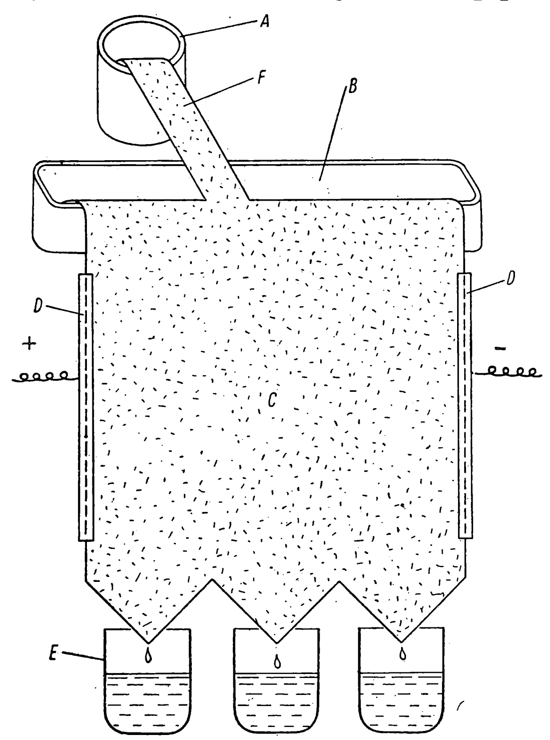


Abb. 133. Prinzip der kont. Papierelektrophorese

A = Gefäß mit zu trennendem Substanzgemisch
B = Vorratsgefäß für Elektrolytlösung
C = Papier
D = Elektroden
E = Sammelgefäße
F = Papierzunge

25.3.3. Zubehör

Trägerfreie $H_2{}^{35}SO_4$—$H_3{}^{32}PO_4$-Lösung (500 μc/ml),
n/2 HCl,
Ammonmolybdat-Lösung,
1 n $BaCl_2$-Lösung,
n/2 $KMnO_4$-Lösung,
1n Oxalsäure-Lösung,
SCHLEICHER-SCHÜLL-Papier 2043 b,
1 komplette Elektrophoreseapparatur (2 Kohleelektroden, 2 Glasscheiben, 2 Bechergläser),
1 komplette Meßanordnung.

25.3.4. Arbeitsanleitung

Aufbau der Elektrophoreseapparatur: Wenn keine Papierelektrophoreseapparatur vorhanden ist, kann man sich in sehr einfacher Weise eine Behelfsapparatur im Labor zusammenbauen. Benötigt werden 2 100-ml-Bechergläser, 2 Glasscheiben (6 × 20 cm), 2 Kohleelektroden, 4 Wäscheklammern, ein Papierstreifen, eine Gleichstromquelle. Der Aufbau ist aus Abb. 134 ersichtlich. Es muß darauf geachtet werden, daß keine Verdunstungsverluste

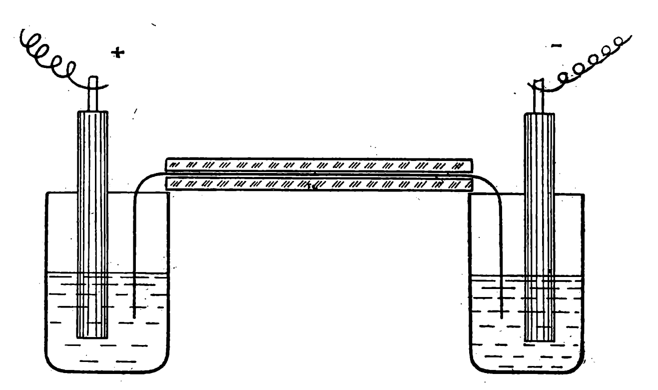


Abb. 134. Einfache Apparatur zur Papierelektrophorese

auf dem Papierstreifen (durch die JOULEsche Wärme hervorgerufen), die Fehler verursachen können, eintreten. Gegebenenfalls setzt man die gesamte Apparatur in ein allseitig geschlossenes, mit Wasserdampf gesättigtes Gefäß!

Versuch: Man schneidet einen etwa 3 cm breiten und 35 cm langen S&S-Papierstreifen, taucht ihn in 0,5 n HCl und legt ihn zur Beseitigung der überschüssigen Säure kurz zwischen Filterpapier. Nun werden genau in der Mitte des Papierstreifens 2 mm³ der Sulfat-Phosphat-Lösung aufgetragen (markieren), und der Streifen wird zwischen 2 Glasscheiben (5 × 20 cm), die durch Klammern fest aufeinandergedrückt werden, gebracht. Die beiden überstehenden Papierstreifen taucht man in die etwa 50 ml und je 1 Kohleelektrode enthaltenden Bechergläser (Abb. 134). Nun läßt man einen Gleichstrom von etwa 30 mA bei einer Spannung von 150—180 V fließen. Nach etwa 2 Stunden unterbricht man den Stromfluß, trocknet den Papierstreifen und wertet ihn radiometrisch aus.

Sollen die Substanzflecken sichtbar gemacht werden, besprüht man die Phosphatzone mit verdünnter (1 n) Ammonmolybdatlösung. Es bildet sich Phosphormolybdänsäure, die an der Gelbfärbung zu erkennen ist. Die Sulfatflecken lassen sich in der folgenden Weise anfärben. Zunächst besprüht man den Bereich, in dem die Sulfationen zu erwarten sind, mit 0,5 n $KMnO_4$-Lösung. Nachdem der Papierstreifen getrocknet ist, besprüht man nochmals mit 1 n $BaCl_2$-Lösung. Das überschüssige Permanganat reduziert man durch

Eintauchen des Papierstreifens in 5%ige Oxalsäure. Die bei der Bildung des $BaSO_4$ eingeschlossenen Permanganationen werden nicht reduziert und zeigen die Lage des Sulfats an.

25.3.5. Beispiel

Natrium-24 kann aus inaktivem Natrium-23 durch (n, γ)-Reaktion hergestellt werden. Bestrahlt man NaCl, so laufen u. a. neben der Hauptreaktion:

$$^{23}\text{Na}\,(n, \gamma) \rightarrow {}^{24}\text{Na}\,(T_{1/2} = 15\,\text{h})$$

folgende Nebenreaktionen ab:

$$^{35}\text{Cl}\,(n, \alpha) \rightarrow {}^{32}\text{P}\,(T_{1/2} = 14{,}3\,\text{d}),$$

$$^{35}\text{Cl}\,(n, p) \rightarrow {}^{35}\text{S}\,(T_{1/2} = 87\,\text{d}).$$

Diese radioaktiven Verunreinigungen eines 2-mc-^{24}NaCl-Präparates wurden nach entsprechender Vorbehandlung und nach dem restlosen Abklingen der ^{24}Na-Aktivität papierelektrophoretisch, wie oben beschrieben (150 V; 30 mA; 0,5 n HCl; 2 Stunden), getrennt. In der Abb. 135 sind die Meßergebnisse graphisch dargestellt.

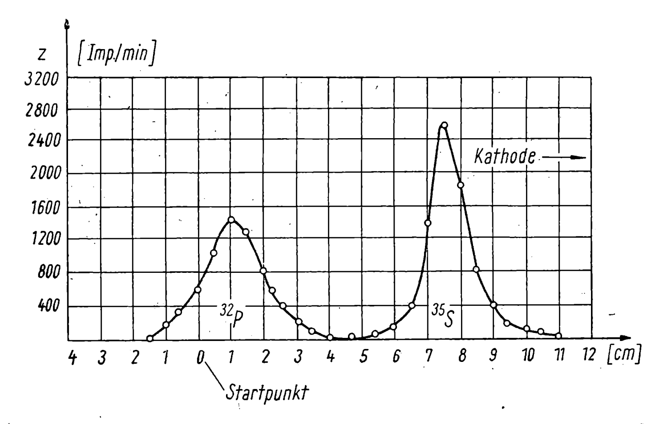


Abb. 135. Papierelektrophoretisch getrennte $^{32}PO_4^{3-}$- und $^{35}SO_4^{2-}$-Aktivität, Laufzeit 2 Stunden bei 150 V Spannung

Anmerkung: Unter den gleichen Bedingungen lassen sich selenige und tellurige Säure bzw. ihre Natriumsalze voneinander trennen. Während die selenige Säure am Startpunkt hängenbleibt, wandert die tellurige Säure kationisch innerhalb von 2 Stunden 30—32 mm.

Literatur

[1] CONSDEN, R., A. H. GORDON, A. J. P. MARTIN, Biochem. J. *38*, 224, 1944.
[2] CRAMER, F., Papierchromatographie, Verl. Chemie Weinheim, Bergstraße, 1958.
[3] SCHUTE, Dissert., Leiden 1953.
[4] SCHUTE, Meded. vlaamse Chem. Veren. *15*, 1—12, 1953.
[5] SCHUTE, Pharmac. Weekbl. *86*, 33, 1951.
[6] BRÄUNIGER, H., Grundlagen und allgemeine Fragen der Papierchromatographie. Verl. Volk und Gesundheit, Berlin 1955.
[7] SCHÖNFELD, T., und E. BRODA, Mikrochem. *36/37*, 485, 1951.
[8] LEDERER, M., Analytica chim. Acta (Amsterdam) *8*, 134, 1953.
[9] LEDERER, M., Analytica chim. Acta, *11*, 528, 1954.
[10] LEDERER, M., Mikrochim. Acta. S. 43, 1956.
[11] BOUISSIERES, G., und M. LEDERER, Bull. soc. chim. France 904, 1952.
[12] KIBA, T., S. OHASHI und T. MINABE, Chem. Soc. of Japan *28*, 444, 1955.
[13] KIBA, T., S. OHASHI und S. TADA, Chem. Soc. of Japan *29*, 745, 1956.
[14] KAMADA, H., u. a., Meeting of the Japan Society for Analytical Chemistry in Tokio, 9. May, 1953.
[15] WIELAND, Th., Angew. Chemie *A 60*, 313, 1948.
[16] WIELAND, Th., und F. FISCHER, Naturwissenschaft *35*, 29, 1948.
[17] MIEHL, H., Mikrochim. Acta (Wien), 54, 1956.
[18] SATO, T., R. H. DAIMOND, W. B. NORRIS und H. H. STRAIN, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 6154, 1952.
[19] KENDALL, J., E. R. JETTE und W. WERT, J. Amer. Chem. Soc. *48*, 3114, 1926.
[20] LEDERER, M., Chemistry and Industry, Nov. 1481, 1954.

26. GRUPPE

TRENNUNG VON RADIONUKLIDEN DURCH DESTILLATION

Einführung: Es ist allgemein bekannt, daß bestimmte Elemente oder ihre Verbindungen unter gewissen Bedingungen flüchtig sind und auf einfache Weise, z. B. durch Sublimation oder Destillation aus Gemischen, abgetrennt werden können. Derartige Trennmethoden werden auch in der Radiochemie angewandt. Man kennt heute viele Methoden zur Abtrennung und Gewinnung von trägerfreien und trägerarmen Radionukliden durch Verflüchtigung. Gasförmige Stoffe, wie die Emanationen der natürlichen Zerfallsreihen, kann man aus Lösungen der Muttersubstanzen durch Austreiben mit einem Luft- oder Gasstrom abtrennen [1], [2], [3]. Die radioaktiven Halogene in den Spaltprodukten oder die durch Neutroneneinfang im Reaktor hergestellten Nuklide des Broms und Jods werden durch Destillation als Element von Begleitstoffen und Targets abgetrennt [4], [5], [6], [7], [8], [9] (vgl. Versuch 26.1.). Zur Herstellung gleichmäßiger Flächenpräparate können Kobalt- oder Nickeldimethylglyoxim aus einem Platintiegel durch Erhitzen mit Teslaströmen abgedampft werden. Die Verflüchtigung aus Oberflächenschichten ist u. a. zur Reinigung von Radioblei, Wismut und Polonium angewandt worden [10], [11], [12]. Die Verflüchtigung des Poloniums von einer Platinunterlage beginnt bei etwa 300 °C. Cadmium, Arsen, Phosphor lassen sich in ähnlicher Weise verflüchtigen. Schließlich soll noch auf die Destillation nach teilweise schon aus der analytischen Chemie bekannten Methoden von chemischen Verbindungen eingegangen werden. Selen-75 läßt sich als Tetrabromid im Stickstoffstrom vom Tellur abdestillieren [13] (vgl. Versuch 26.2.). Die Radionuklide des Wolfram, Osmium und Rhenium lassen sich trennen, indem man zunächst das Osmium als Tetroxyd [14] abdestilliert, das Rhenium in das Tribromid überführt und ebenfalls abdestilliert. Auf die Abtrennung von Zinn als $SnCl_4$, Ruthenium als RuO_4, Technetium als Tc_2O_7, Antimon als $SbBr_3$ und Arsen als AsH_3 sei hier nur kurz hingewiesen. Die Destillation bzw. Verflüchtigung ist eine wichtige Methode zur Abtrennung, Gewinnung und Anreicherung von Radioelementen, die in den folgenden Versuchen näher behandelt werden soll.

26.1. Aufgabe

Abtrennung des Radiojods aus bestrahltem Tellur

26.1.1. Aufgabenstellung

Aus mit langsamen Neutronen bestrahltem Tellur soll die entstandene Jodaktivität durch Destillation als J_2 abgetrennt werden.

Aus einem Gemisch trenne man das Radiojod und Radiobrom auf destillativem Wege voneinander.

26.1.2. Grundlagen

Radioaktive Jodisotope werden aus Spaltprodukten und durch Neutronenbestrahlung von elementarem Tellur gewonnen. Im wesentlichen werden zur Gewinnung des Jods zwei Methoden — die Solventextraktion (vgl. Versuch 24.2.) [8], [15], [16] und die Destillation — angewandt. Die radioaktiven Jodisotope spielen in der Medizin und Biologie eine sehr große Rolle. Infolge der kurzen Halbwertzeiten ($^{131}J = 8{,}1\,d$, $^{132}J = 2{,}3\,h$) beziehen solche Institutionen, die einen laufenden Verbrauch an Radiojod haben, bestrahlte Tellurproben und trennen nach Bedarf daraus das Jod ab. Das Jod-132 gewinnt infolge seiner kurzen Halbwertzeit gerade bei medizinischen Untersuchungen, z. B. der Schilddrüse usw. und der damit verbundenen geringen Strahlenbelastung des Patienten, sehr an Bedeutung. Es entsteht aus ^{132}Te, das mit der Halbwertzeit von 77 Stunden in ^{132}J übergeht. Will man aus einer bestrahlten Tellurprobe das Jod-132 gewinnen, so trennt man zunächst das gesamte Radiojod ab. Nach etwa 2—5 Stunden hat sich bereits eine beträchtliche Jod-132-Aktivität nachgebildet, die abgetrennt werden kann. Die in dieser Zeit nachgebildete ^{131}J-Aktivität ist sehr gering und kann praktisch vernachlässigt werden. — Welche Jodisotope können bei der Bestrahlung von Tellur entstehen?

26.1.3. Zubehör

Bestrahltes Tellur,
18 n H_2SO_4,
Chromsäurelösung (50%ig),
Oxalsäure,
5%ige $NaHCO_3$-Lösung (SO_2-haltig),
Destillationsapparatur (Abb. 136),
Stickstoffbombe,
verdünnte HNO_3,
$KMnO_4$-Lösung,
Hydroxylaminhydrochloridlösung,
Na_2SO_3,
1 komplette Meßanordnung.

26.1.4. Arbeitsanleitung

Die bestrahlte Tellurprobe wird in den Destillationskolben (Abb. 136) gebracht. Man gibt 18 n H_2SO_4 und Chromsäure zu (je 5 g Tellur etwa 30 ml H_2SO_4 und etwa 20 ml Chromsäurelösung) und erwärmt den Kolben in einem Wasserbad, bis alles Tellur gelöst ist. Das Jod wird dabei zum Jodat oxydiert.

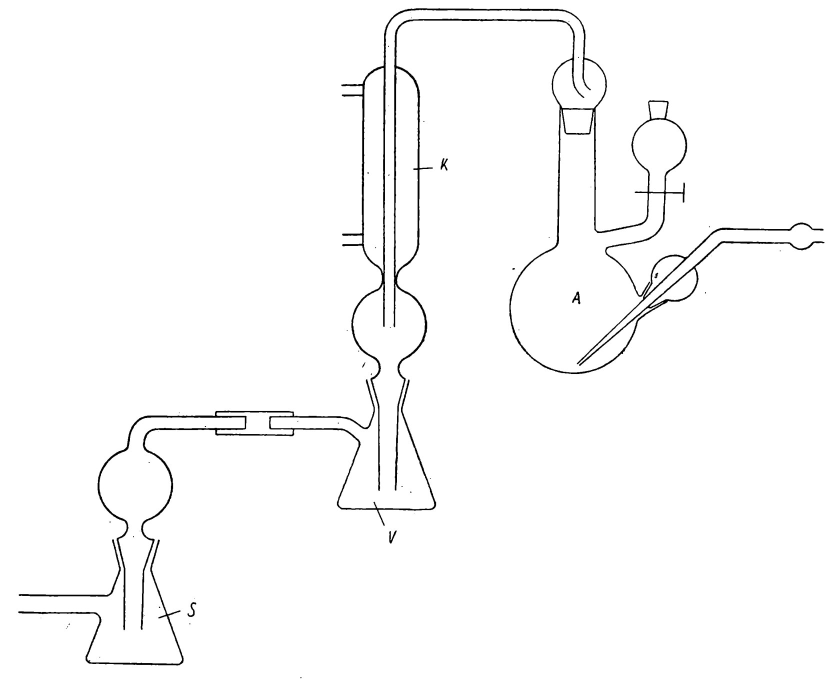


Abb. 136. Destillationsapparatur zur Abtrennung von ^{131}J

Zur erkalteten Lösung gibt man noch etwas 18 n H_2SO_4 und etwa 20 g Oxalsäure. Die Cr(VI)-Ionen werden zu Cr(III)-Ionen reduziert, was an der Farbänderung der Lösung nach Grün zu erkennen ist. Es muß so viel Oxalsäure zugegeben werden, bis das gesamte Chrom in der dreiwertigen Stufe vorliegt. Nun füllt man die Vorlage der Destillationsapparatur mit 50 ml 5%iger $NaHCO_3$-Lösung und destilliert das Jod ab.

Sind aus einer Lösung neben Jod- auch Bromaktivitäten abzutrennen, so wird (wenn Br^-- und J^--Ionen vorliegen) wie folgt gearbeitet: Zur schwach salpetersauren Lösung gibt man Kaliumpermanganatlösung. Dabei wird das Br^- zu Br_2 und J^- zu JO_3^- oxydiert. Man erhitzt zum Sieden und treibt das Brom mittels eines schwachen N_2-Stromes über. Wenn die Lösung farblos ist, läßt man abkühlen und reduziert die JO_3^--Ionen mit Hydroxylamin zu elementarem Jod, das, wie oben beschrieben, abdestilliert wird.

26.1.5. Beispiel

Aus 1 g Tellurpulver, dessen Gesamtjodaktivität im Flüssigkeitszählrohr 11380 Imp./min/100 mg betrug, wurde, wie oben beschrieben, das Jod abdestilliert. Nachdem 25 ml übergegangen waren, wurde die Destillation beendet und die Zählrate in einem Zehntel der Bikarbonatabsorptionslösung mit einem Flüssigkeitszählrohr bestimmt.

$$z = 11114 \text{ Imp./min.}$$

Demnach konnten nahezu 98% der Jodaktivität in trägerarmer Form durch Destillation vom Tellur abgetrennt werden.

Zur Jod-Brom-Destillation wurden je 100 mg KBr (inaktiv) und $K^{131}J$ eingesetzt und, wie beschrieben, zunächst das Brom und danach das radioaktiv markierte Jod abdestilliert. Die folgenden Zählraten wurden in den einzelnen Fraktionen mit einem Flüssigkeitszählrohr ermittelt:

$$\begin{aligned} z_{\text{Brom}} &= \quad 18 \text{ Imp./min} = \quad 0{,}1\,\%,\\ z_{\text{Jod}} &= 12029 \text{ Imp./min} = \ 99{,}9\,\%,\\ z_{\text{Rückstand}} &= \quad 11 \text{ Imp./min} = \quad 0{,}1\,\%,\\ z_{\text{Jod einges.}} &= 12041 \text{ Imp./min} = 100{,}0\,\%. \end{aligned}$$

26.2. Aufgabe
Selen-Tellur-Trennung durch Destillation

26.2.1. Aufgabenstellung

Es soll trägerarmes Selen-75 durch Destillation mit Bromwasserstoffsäure von Tellur abgetrennt werden.

26.2.2. Grundlagen

Selen kann durch Fällung mit SO_2 in nahezu konzentrierter Salzsäurelösung oder durch Destillation mit HBr von anderen Elementen abgetrennt werden [17], [18]. Arbeitet man mit trägerarmem oder trägerfreiem Selen, so zeigt die Methode der Fällung des Selens durch Reduktion mit Schwefeldioxyd einige Nachteile. So werden beispielsweise bei der Selengewinnung aus Spaltprodukten andere Radionuklide wie Zirkonium, Niob und Rhodium mitgefällt [19]. In solchen Fällen ist es günstiger, die Selenaktivität durch Destillation als $SeBr_4$ im HBr-Strom abzutrennen. Durch Destillation werden praktisch radiochemisch reine Selenpräparate gewonnen.

Bei Anwesenheit von Radionukliden (z. B. Arsen), die mit Bromwasserstoffsäure teilweise flüchtig sind, wendet man, wenn sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der Präparate gestellt werden, beide Methoden nacheinander an.

Hat man, was in der Praxis sehr häufig vorkommt, trägerfreie Selenaktivität mit Tellurträger abgeschieden, so kann durch Destillation eine vollständige Abtrennung vom Trägermaterial erreicht werden [13]. Auch von Palladium und anderen Metallen kann Selen in Form des Tetrabromids abgetrennt werden [20].

26.2.3. Zubehör

Natriumselenit (~ 1 μc ^{75}Se),
Natriumtellurit,
Bromwasserstoffsäure (40—48%ig),
Hydroxylaminhydrochlorid,
SO_2-Bombe,
8 n HCl,
konzentrierte HNO_3,
1 Destillationsapparatur (Abb. 137),
Bechergläser,
1 komplette Meßanordnung.

26.2.4. Arbeitsanleitung

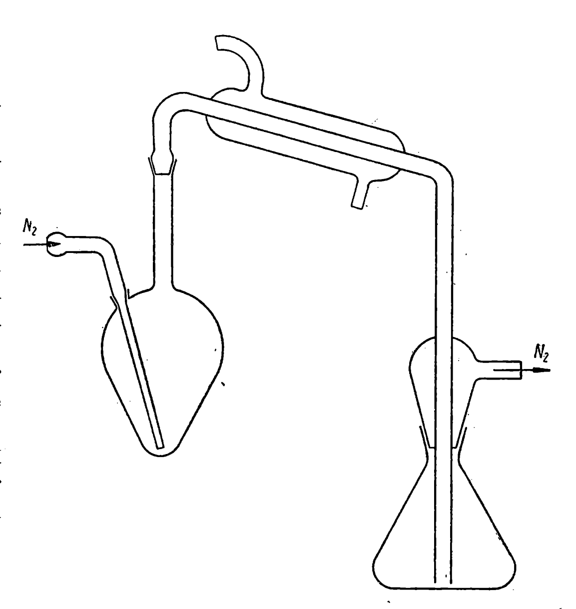


Abb. 137. Selen-Destillations-Apparatur

Das Tellur-Selen-Gemisch bringt man in den Destillationskolben der in Abb. 137 skizzierten Apparatur, fügt 10 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure zu und destilliert bis auf 2 ml ab. Die Vorlage soll 5 ml Wasser enthalten und wird im Eisbad gekühlt. Nachdem nochmals 10 ml HBr zugegeben sind, wird die Destillation wiederholt. Zum Destillat fügt man etwas destilliertes Wasser hinzu und fällt das Selen durch Einleiten eines SO_2-Stromes bei etwa 0 °C aus. Nach 20 Minuten wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Das elementare Selen löst man durch Erwärmen mit wenigen Tropfen konzentrierter HNO_3, verdünnt mit Wasser und bringt die Lösung in einem Flüssigkeitszählrohr zur Messung. Der tellurhaltige Destillationsrückstand wird ebenfalls in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen.

Anmerkung: Werden verdünnte bzw. konzentrierte salpetersaure Lösungen verwendet, so ist es ratsam, die Lösungen vor der Destillation mit HBr auf etwa 1 ml einzuengen.

26.2.5. Beispiel

Wir haben die Abhängigkeit der Selenabtrennung von der Bromwasserstoffsäuremenge untersucht. Dabei wurden die in Tabelle 26 angegebenen ml HBr immer in zwei gleich großen Portionen nacheinander abdestilliert.

Tabelle 26: Selenabtrennung in Abhängigkeit von der eingesetzten HBr-Menge

Vorlage	Gesamte Se-Aktivität z (Imp./min)	HBr-Menge (ml)	Destillat z (Imp./min)	Selen-Aktivität % der Gesamtaktivität
20 mg Na_2TeO_3 20 mg Na_2SeO_3	8724	7	8009	91,6
20 mg Na_2TeO_3 20 mg Na_2SeO_3	8741	10	8411	96,3
20 mg Na_2TeO_3 20 mg Na_2SeO_3	8741	15	8694	99,5
20 mg Na_2TeO_3 20 mg Na_2SeO_3	8741	20	8746	100

20 mg Selen werden mit etwa 15 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure quantitativ als $SeBr_4$ abdestilliert.

Ein weiterer Versuch, in dem neben markiertem Tellur (1 μc/mg) inaktives Selen eingesetzt wurde, zeigte, daß selbst von 50 ml Bromwasserstoffsäure keine Telluraktivität mitgerissen wird.

26.3. Aufgabe

Bleiabtrennung durch Verflüchtigung als Halogenid

26.3.1. Aufgabenstellung

Es soll das mit Bleisulfat (nichtisotoper Träger) ausgefällte Barium-140 vom $PbSO_4$ in trägerfreier Form abgetrennt werden. Die Trennung erfolgt dadurch, daß das Blei als flüchtiges Chlorid im CCl_4-Strom abdestilliert wird.

26.3.2. Grundlagen

Radiobarium kann in trägerfreiem Zustand als $BaSO_4$ durch Mischkristallbildung mit $PbSO_4$ aus Lösungen bis zu 96% abgeschieden werden [21]. Diese Abscheidungsmethode wird besonders bei der Ba-Abtrennung aus Spaltprodukten, deren Sulfate gut löslich sind, angewandt. Es ist sehr oft notwendig, solche nichtisotopen Träger ($PbSO_4$) vom Radionuklid abzutrennen und das

Nuklid in trägerfreier Form zu isolieren. Bleichlorid ist im Gegensatz zum Bariumchlorid bei 600 °C im Tetrachlorkohlenstoff-Strom flüchtig. Führt man das $PbSO_4/BaSO_4$-Gemisch durch Reaktion mit CCl_4 bei hoher Temperatur in die entsprechenden Cloride über, so läßt sich das Trägerblei von der Bariumaktivität quantitativ abtrennen [22].

26.3.3. Zubehör

$^{140}BaSO_4$-$PbSO_4$-Gemisch,
Verdampfungsapparatur (Abb. 138),
Stickstoffbombe,
Tetrachlorkohlenstoff,
verdünnte HNO_3,
1 komplette Meßanordnung.

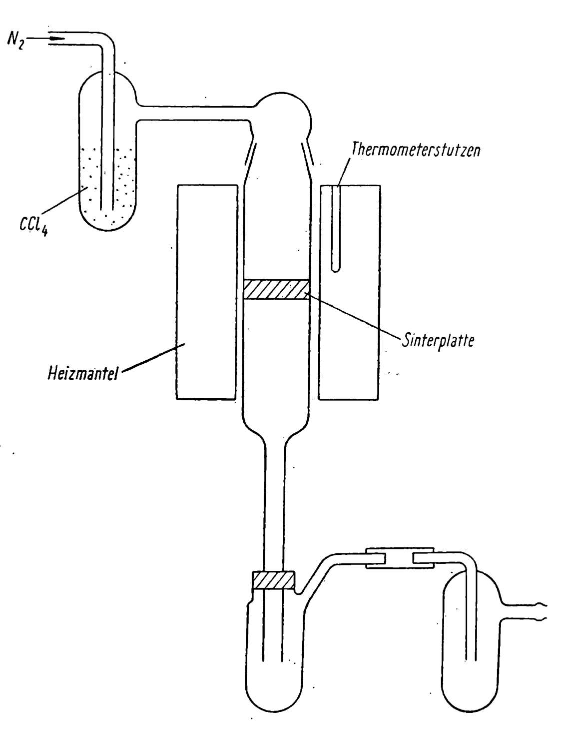


Abb. 138. Apparatur zur Abtrennung des Barium-140 vom $PbSO_4$ im CCl_4-Strom

26.3.4. Arbeitsanleitung

Zu 200 ml einer mit ^{140}Ba markierten $Ba(NO_3)_2$-Lösung (0,4 g $Ba(NO_3)_2/l$) gibt man etwa 300 mg $Pb(NO_3)_2$, erwärmt auf 80 °C und fällt mit verdünnter H_2SO_4 die Sulfate aus. Nachdem noch 1 Stunde gerührt wurde, läßt man den Niederschlag absitzen und dekantiert die Lösung ab. Der bei 150 °C getrocknete Niederschlag wird auf die Sinterplatte der in Abb. 138 gezeigten Apparatur gebracht. Man heizt langsam auf 550 °C und schickt einen Stickstoffstrom durch die Apparatur. Nach etwa 1 Stunde ist die Umsetzung beendet und das Bleichlorid quantitativ in die unteren, kälteren Teile der Apparatur sublimiert. Man läßt die Apparatur langsam abkühlen und wäscht das Bleichlorid mit heißem Wasser aus. Mit verdünnter Salpetersäure löst man das $BaCl_2$ von der Sinterplatte und bestimmt die Zählraten beider Lösungen.

26.3.5. Beispiel

Ein Gemisch von 100 mg $^{140}BaSO_4$ und 300 mg $PbSO_4$ wurde bei 500 °C 1,5 Stunden einem CCl_4-haltigen N_2-Strom ausgesetzt. Die ausgewaschenen

Chloride zeigten im Flüssigkeitszählrohr folgende Zählraten:

$PbCl_2$-Lösung	12 Imp./min,
$BaCl_2$-Lösung	15832 Imp./min.

Die Trennung erfolgte praktisch quantitativ.

26.4. Aufgabe

Ruthenium-Destillation

26.4.1. Aufgabenstellung

Ruthenium soll als RuO_4 aus einem Gemisch durch Destillation abgetrennt werden. Man prüfe, mit welcher Ausbeute die Trennung auf diesem Wege erfolgt, wenn a) das Nuklid trägerfrei, b) mit 50 mg Träger abdestilliert wird.

26.4.2. Grundlagen

Aus der analytischen Chemie ist bekannt, daß Rutheniumtetroxyd flüchtig ist und von anderen Verbindungen abdestilliert werden kann. Dazu werden die Rutheniumverbindungen mit $HClO_4$, $NaBrO_3$, $KMnO_4$ oder $NaBiO_3$ oxydiert. Die Perchlorsäure ist infolge ihres hohen Siedepunktes zur Oxydation am besten geeignet (Vorsicht! heiße $HClO_4$ reagiert mit organischen Substanzen explosionsartig). Soll Ruthenium aus Spaltprodukten abgetrennt werden, so ist dabei zu berücksichtigen, daß unter den gegebenen Bedingungen Technetium, Jod, Brom und teilweise Molybdän mit abdestilliert werden. Technetium ist als Heptoxyd (Tc_2O_7) flüchtig. Abgesehen davon, daß in Spaltprodukten nur sehr kurzlebige Isotope neben einer geringen Menge ^{99}Tc ($2 \cdot 10^5$ a) vorhanden sind, kann eine Ru-Tc-Trennung im Destillat erfolgen. Bei der Reduktion von Ru^{7+} mit Alkohol fällt eine Mischung von Ru_2O_3 und RuO_2 aus, während Tc in Lösung bleibt. Das Mitdestillieren der Spalthalogene wird wirkungsvoll dadurch verhindert, daß man dem Reaktionsgemisch $NaBiO_3$ zusetzt. Das Natriumbismutat oxydiert Brom zu Bromat bzw. Jod zu Jodat, die beide unter den Versuchsbedingungen nicht flüchtig sind. Wird das Gemisch noch mit etwas Orthophosphorsäure versetzt, so verhindert man durch Komplexbildung, daß Spuren Molybdän mitgerissen werden [23].

26.4.3. Zubehör

Rutheniumlösung, trägerfrei (0,5 μc),
Rutheniumlösung mit 50 mg Träger (0,5 μc),
Perchlorsäure,
2 n Salzsäure,
2 n Natronlauge
96%iger Alkohol,
Äther,
1 komplette Filtriereinrichtung,
1 komplette Meßanordnung.

26.4.4. Arbeitsanleitung

Zu etwa 2 ml der Rutheniumlösung gibt man 5 mg Ru-Träger, 10 ml 70%ige Perchlorsäure und bringt das Gemisch in eine kleine Destillationsapparatur (Abb. 137). Bei der Verwendung von Spaltprodukten müssen noch Trägersubstanzen der flüchtigen radioaktiven Verunreinigungen sowie $NaBiO_3$ und konzentrierte H_3PO_4 dem Gemisch zugesetzt werden. In die Destillationsvorlage bringt man etwa 10 ml 6 n NaOH und destilliert das RuO_4 rasch über. Wenn etwa 1—2 ml $HClO_4$ übergegangen sind, wird die Destillation beendet. $HClO_4$ neutralisiert die Natronlauge in der Vorlage. Es muß darauf geachtet werden, daß die Lösung in der Vorlage immer alkalisch bleibt, da sonst Aktivitätsverluste eintreten können. Zum Destillat gibt man etwa 2—3 ml 96%igen Alkohol und erhitzt zum Sieden. Das ausgefallene Oxydgemisch wird abzentrifugiert und in 2 ml verdünnter HCl (1 : 1) gelöst. Man gibt 5 ml H_2O und langsam 100 mg Magnesiumpulver zu. Man erhitzt, bis sich ein gut koagulierter Niederschlag gebildet hat. Mit wenig konzentrierter HCl wird das überschüssige Magnesium gelöst und der Niederschlag abfiltriert. Gewaschen wird mit 5 ml heißem Wasser, 5 ml Alkohol und 3 ml Äther. Der Niederschlag wird bei 110 °C getrocknet und die Aktivität bestimmt. Gegebenenfalls kann der Arbeitsgang dadurch abgekürzt werden, daß das Destillat direkt im Flüssigkeitszählrohr gemessen wird.

26.4.5. Beispiel

Wir haben Ruthenium-106 mit verschiedenen Trägermengen, wie beschrieben, abdestilliert und die Aktivitäten (Tabelle 25) mit einem Glockenzählrohr bestimmt.

Tabelle 27: Ausbeute der Rutheniumdestillation in Abhängigkeit von der Trägermenge

mg Träger	Gesamte Ru-Aktivität *z* (Imp./min)	Abgetrennte Ru-Aktivität *z* (Imp./min)	Abgetrennt (%)
5	11129	8771	79,0
10	10341	8956	87,0
20	10421	9818	94,3
30	10248	9889	97,0
40	10346	10246	99,0
50	10349	10258	99,1

Literatur

[1] GÖTTE, H., Naturwissenschaften *28*, 449, 1940.
[2] HAHN, O., und F. STRASSMANN, Naturwissenschaften *27*, 163, 1939; und *28*, 54 und 455, 1949.
[3] ARROL, W. J., K. F. CHACKETT und S. EPSTEIN, Can. J. Res. *27B*, 757, 1949.
[4] HAHN, O., F. STRASSMANN und W. SEELMANN-EGGEBERT, Z. Naturforschung *1*, 545, 1946.
[5] WINSCHE, W. E., L. G. STAND und W. D. TUCKER, Nucleonics *8*, (3) 14, 1951.
[6] KENNY, A. W., und W. T. SPRAGG, J. chem. Soc. London, S. 323, 1949.
[7] SEABORG, G. T., und J. J. LIVINGOOD, Phys. Rev. *54*, 775, 1938.
[8] COOK, G. B., J. EAKINS und N. VEALL, Intern. J. Appl. Rad. Isot. *1*, 85, 1956.
[9] WINKLER, C., Atompraxis *3*, 94, 1957.
[10] RUSSELL, A. S., und J. CHADWICK, Phys. Mag. *27*, 112, 1914.
[11] SHERWIN, C., Phys. Rev. *73*, 216, 1948.
[12] RONA, E., S. B. WIEN Akad. Wiss. *141*, 533, 1932.
[13] GARRISON, W. M., R. D. MAXWELL und J. G. HAMILTON, J. Chem. Phys. *18*, 155, 1950.
[14] GILE, J. D., W. M. GARRISON und J. G. HAMILTON, J. Chem. Phys. *18*, 955 und 1419, 1950.
[15] CAMPBELL und E. L. BRADY, The Fission Products Book 3, 1623.
[16] KATCOFF, S., C. R. DILLARD, H. FINSTON, B. TINKLE, J. A. SEILER und N. SUGARMAN, The Fission Products Book 3, 1635.
[17] ROBINSON, W. O., J. Assoc. Official Agr. Chem. *16*, 423, 1933.
[18] ROBINSON, W. O., H. C. DUDLEY, K. T. WILLIAMS und H. C. BYERS, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *6*, 274, 1934.
[19] WINSBERG, L., und L. E. GLENDENIN, Radiochemical Studies: The Fission Products Book 3, 1443.
[20] GILE, J. D., H. R. HYMOND, W. M. GARRISON und J. G. HAMILTON, J. Chem. Phys. *19*, 660, 1951.
[21] TOMPKINS, P. C., L. WISH und J. X. KHYM, Radiochemical Studies: The Fission Products Book 3, 1470.
[22] ELLIOT, N., Radiochemical Studies: The Fission Products Book 3, Paper 289, S. 1662.
[23] GLENDENIN, L. E., Radiochemical Studies: The Fission Products Book 2, Paper 98, S. 743.

IX. KAPITEL: DIE CHEMIE DER „HEISSEN“ ATOME

27. GRUPPE

SZILARD-CHALMERS-EFFEKT

Einführung: Emittiert ein Kern ein Teilchen oder Photon, so erfährt er einen Rückstoß. Liegt das Radionuklid in einer chemischen Verbindung vor, so können infolge des Rückstößes Lösung der chemischen Bindung des Moleküls und damit verbunden chemische Umwandlungen und Wertigkeitsänderungen auftreten. Diese nur den Radioelementen eigenen Effekte erlauben es, radioaktive Folgeprodukte in trägerfreier Form abzutrennen.

Natürlich ist der Kernrückstoß um so größer, je leichter der Kern und je schwerer das emittierte Teilchen ist. Die Rückstoßenergie (E_R) läßt sich nach dem Impulssatz berechnen und beträgt beim α-Zerfall

$$E_R = \frac{M_\alpha}{M_R} \cdot E_\alpha$$

E_R = Energie des Rückstoßkerns,
M_R = Masse des Rückstoßkerns,
E_α = Energie des α-Teilchens,
M_α = Masse des α-Teilchens.

Für Polonium-210 (RaF) mit der α-Energie von 5,3 MeV beträgt die Kernrückstoßenergie

$$E_R = \frac{4}{210} \cdot 5{,}3 = 0{,}0795\,\mathrm{MeV} = 79{,}5\,\mathrm{keV}.$$

Wenn man bedenkt, daß die Bindungsenergie der kovalenten chemischen Bindungen in der Größenordnung von 2—5 eV liegt, dann besitzt der α-Rückstoßkern ein Vielfaches dieser Energie. Die Reichweite der α-Rückstoßkerne beträgt z. B. in Luft bis zu 0,2 mm. Durch Anbringen einer „Auffängerplatte“ an einem flächenhaften α-Präparat können bestimmte Rückstoßkerne aufgefangen (abgetrennt) werden. Auf diese Weise wurde das radioaktive Folgeprodukt des ThC (^{212}Bi), das ThC″ (^{208}Tl), teilweise isoliert und anhand seiner β-Strahlung nachgewiesen [1].

Beim β-Zerfall besitzt das Rückstoßatom keine einheitliche Energie, weil die freiwerdende Energie sich auf das β-Teilchen, das Neutrino und den Rückstoßkern verteilt. Weiterhin gehen noch die Winkelbeziehungen zwischen Neutrino und β-Teilchen in die Rechnung ein. Die β-Rückstoßenergie ist viel kleiner als die des α-Zerfalls. Sie liegt etwa in der Größenordnung der chemi-

schen Bindungsenergie. Zum Beispiel beträgt die kinetische Energie des ^{204}Tl-Kernes nach der Emission eines β-Teilchens von 0,8 MeV rund 3,7 eV. Demzufolge sind die Möglichkeiten der Rückstoßtrennung beim β-Zerfall sehr gering. Sie haben nur bei gasförmigen Substanzen praktische Bedeutung erlangt.

Auch bei der Emission von γ-Quanten erleidet der Kern ähnlich dem α- und β-Zerfall einen Rückstoß. Während beim α- und β-Zerfall andere Atomarten entstehen und dadurch die Möglichkeit einer chemischen Trennung gegeben ist, sind bei der γ-Emission Anfang- und Endatom isotop und erlauben keine Trennung nach den üblichen chemischen Methoden. Zu solchen Vorgängen, bei denen isotope Atome erhalten werden, gehören (n, γ)- (γ, n)- $(n, 2n)$-Reaktionen und der Isomerenübergang. SZILARD und CHALMERS [2] konnten 1934 am Beispiel des mit thermischen Neutronen aktivierten Äthyljodids zeigen, daß die Radioelemente, wenn sie infolge des Rückstoßeffektes in einer anderen chemischen Form vorliegen, trotz der Isotopie leicht abzutrennen sind. Dadurch ist man heute in der Lage, Isomerentrennungen durchzuführen und die durch Neutronenaktivierung erzeugten Radionuklide mit hoher spezifischer Aktivität zu gewinnen [3], [4], [5], [6], [7].

Nach dem Modellbild für eine Kernreaktion entsteht zunächst ein angeregter Kern. Dieser geht durch Emission von Photonen oder Teilchen in den Grundzustand über. Bei den (n, γ)-Reaktionen mit thermischen Neutronen ist die Anregungsenergie des Zwischenkerns etwa gleich der Bindungsenergie des Neutrons. Diese Energie wird durch Photoemission abgegeben. Dabei erleidet der Kern einen Rückstoß. Die Energie des γ-Photons (E_γ) ist

$$E_\gamma = h \cdot \nu ,$$

wobei h das PLANCKsche Wirkungsquantum und ν die Frequenz bedeutet.

Der Impuls des Rückstoßkerns (p) beträgt

$$p = m \cdot v = \frac{h\nu}{c} = \frac{E_\gamma}{c} .$$

Seine Rückstoßenergie (E_R) läßt sich in der folgenden Weise berechnen:

$$E_R = \frac{m}{2} v^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{E_\gamma}{2mc^2} ;$$

m = Masse des Rückstoßkerns,
v = Geschwindigkeit des Rückstoßkerns,
c = Lichtgeschwindigkeit.

Es ist bekannt, daß der Atommasse 1 etwa 931 MeV entsprechen. Nun kann man die Gleichung in folgende Form bringen und erhält die Energie in MeV:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{1862 \cdot m} .$$

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß durch den Kernrückstoß Verseuchung der Umgebung von Präparaten möglich ist.

Werden starke Präparate in Glas-, Porzellan- oder Metallgefäßen (Platin)

behandelt, so können die Rückstoßkerne tief in die Oberfläche der Gefäßmaterialien eindringen und eine kaum zu entfernende Verseuchung herbeiführen.

Abgesehen von der Kontaminationsgefahr sind dann natürlich Aktivitätsverluste der Präparate nicht zu vermeiden.

27.1. Aufgabe

Abtrennung des Radiojods aus bestrahltem Äthyljodid

27.1.1. Aufgabenstellung

Aus einer mit thermischen Neutronen (Ra/Be-Quelle) bestrahlten Äthyljodidprobe soll das nicht mehr organisch gebundene radioaktive ^{128}J abgetrennt werden. Es sind die Ausbeute (Verhältnis der ausschüttelbaren zur Gesamtaktivität) und die Halbwertzeit (graphisch) zu bestimmen. Man vergleiche die gemessene Abfallskurve mit Literaturwerten.

27.1.2. Grundlagen

Wird Äthyljodid mit thermischen Neutronen bestrahlt, so bildet sich ein radioaktives Jodisotop.

$$^{127}\mathrm{J}\,(n,\gamma) \rightarrow {}^{128}\mathrm{J} \xrightarrow[25\ \mathrm{min}]{\beta^-} {}^{128}\mathrm{Xe}\ (\mathrm{stabil}).$$

Die Bindungsenergie des eingefangenen Neutrons beträgt etwa 8,5 MeV. Diese Energie wird beim Übergang des angeregten Kerns in den Grundzustand abgegeben. Nimmt man an, daß nur ein Photon mit der vollen Energie emittiert wird, so beträgt die Rückstoßenergie des Jodkerns

$$E_R = \frac{(8{,}5)^2}{1862 \cdot 128} = 3{,}15 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{MeV} = 315\,\mathrm{eV}.$$

Wir wissen, daß die chemische Bindungsenergie zwischen 1 und 5 eV (20 bis 100 Cal/mol) liegt. Die Rückstoßenergie des Jodkerns von 315 eV ist also rund einhundertmal größer als zur Sprengung der C-J-Bindung (genau 2 eV) erforderlich ist. Demzufolge müßten alle aktiven ^{128}J-Atome in anderer Bindungsform vorliegen. Im Experiment findet man trotzdem einen geringen Teil der ^{128}J-Aktivität in organisch gebundener Form wieder. Diese Erscheinung wird durch Sekundärreaktionen, wie Rekombination der C_2H_5- und J-Fragmente, sowie Jodisotopenaustausch verursacht (vgl. Gruppe 31). Die Rückbildung von $C_2H_5{}^{128}J$ hängt stark von verschiedenen Versuchsbedingungen, wie Art und Polarität der Lösungsmittel usw., ab.

Zur erfolgreichen Gewinnung von Präparaten mit hoher spezifischer Aktivität nach dem SZILARD-CHALMERS-Verfahren sind einige wichtige Voraussetzungen [8], [9] notwendig:

a) Das zu aktivierende Element muß in einer geeigneten chemischen Verbindung vorliegen.
b) Die Rückstoßenergie muß zur Sprengung der chemischen Bindung ausreichen.
c) Das freigesetzte Radionuklid muß in einer chemisch veränderten Form, die eine Trennung vom Ausgangsprodukt ermöglicht, vorliegen.
d) Es dürfen keine oder nur geringe Austauschreaktionen innerhalb der Lösung stattfinden.

Der während der Neutronenbestrahlung zwischen Äthyljodid und freiem ^{128}J stattfindende Austausch kann durch Jodzugabe zur Bestrahlungsprobe stark herabgesetzt werden. Man muß aber beachten, daß dadurch die spezifische Aktivität des abzutrennenden Radiojods geringer wird.

Über den Chemismus bei der Aktivierung hat man heute noch keine feste Vorstellung. Wahrscheinlich gibt der Rückstoßkern Elektronen ab und wird zunächst zum positiven Ion. Durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen nimmt er wieder Elektronen auf, bis er als freies Jod oder Jodion (J^-) vorliegt.

27.1.3. Zubehör

2 Scheidetrichter (50—100 ml),
1 Fritte,
2 Präparateträger,
4 Bechergläser (100 ml),
1 Meßzylinder (50 ml),
1 Meßzylinder (20 ml),
Ampulle aus Polyäthylen oder Glas
Tetrachlorkohlenstoff,
KJ-Lösung (2 g/l),
1 n HNO_3,
$AgNO_3$-Lösung,
alkoholische Kalilauge,
Äther,
V2A-Schieber,
Prenaband,
1 komplette Meßanordnung.

27.1.4. Arbeitsanleitung

Frisch destilliertes Äthyljodid (etwa 25 cm³) wird in eine Polyäthylenampulle gegeben und mit thermischen Neutronen bestrahlt. Dazu können die üblichen Ra/Be-Laboratoriumsneutronenquellen von mindestens 25 μc Ra

benutzt werden. Die Bestrahlungsdauer soll bei schwachen Quellen etwa 3 Stunden betragen. Zur Umrechnung auf das Bestrahlungsende ist es notwendig, die Zeitpunkte des Bestrahlungsendes sowie der einzelnen Messungen genau zu notieren. Infolge der kurzen Halbwertzeit des Jod-128 von 25 Minuten sollten die Abtrennungen nach 30 Minuten beendet sein.

Das bestrahlte Äthyljodid wird in etwa 50 ml Äther gelöst, in einen Scheidetrichter gebracht und 4mal mit 10 ml einer sehr verdünnten (1 g/l) Kaliumjodidlösung ausgeschüttelt. Dieser Lösung wird noch etwas Thiosulfat zugesetzt, um elementares Jod zum Jodid zu reduzieren:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ\,.$$

Es ist darauf zu achten, daß die Ätherphase oben sitzt. Unter Umständen muß während der Extraktionen noch etwas Äther zugesetzt werden. Man vereinigt die wäßrigen Phasen und schüttelt zur Entfernung der im Wasser gelösten Äthyljodidanteile mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff aus. Den wäßrigen Extrakt säuert man in einem Becherglas mit 1 n HNO_3 an. Die Lösung wird kurz aufgekocht (Zerstörung des überschüssigen Thiosulfats) und das Jodid mit Silbernitrat (tropfenweise zugeben) bei etwa 95 °C gefällt. Ein großer $AgNO_3$-Überschuß ist zu vermeiden. Zur Bildung eines gut filtrierbaren Niederschlages erwärmt man noch ein paar Minuten. Die Lösung wird abgekühlt, filtriert, getrocknet (Äther) und der Niederschlag auf dem Filter mit einem Zählrohr gemessen. Man verfolgt den Aktivitätsabfall, extrapoliert die Zählrate auf das Bestrahlungsende und ermittelt die Halbwertzeit des ^{128}J graphisch. Zur Bestimmung der im Äthyljodid verbliebenen ^{128}J-Aktivität wird ein Aliquot (0,2 ml) des Jodäthyls in 20 ml Alkohol gelöst und mit 1 ml verdünnter alkoholischer KOH erwärmt. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter HNO_3 an und fällt die Jodionen mit $AgNO_3$ als AgJ aus. Die Zählrate des Niederschlages soll ebenfalls gemessen und auf das Bestrahlungsende extrapoliert werden. Wieviel Prozent der ^{128}J-Aktivität sind im Äthyljodid organisch gebunden?

Der Versuch kann in der Weise abgeändert werden, daß man an Stelle der AgJ-Fällungen die einzelnen Flüssigkeiten bzw. aliquoten Teile in Flüssigkeitszählrohren zur Messung bringt.

27.1.5. Beispiel

15 ml Äthyljodid werden mit einer 500-mg-Ra/Be-Quelle 3 Stunden lang bestrahlt. Nach der unter 27.1.4. gegebenen Arbeitsvorschrift konnten folgende Ergebnisse (Abb. 139) erhalten werden.

Die graphische Bestimmung der Halbwertzeit ergab 26 Minuten. Kurve I gibt die Abfallskurve der ausschüttelbaren J-Aktivität und Kurve II die der im C_2H_5J gefundene Aktivität wieder. Unter der Voraussetzung, daß in der Zeit zwischen Bestrahlungsende und Extraktion des J^- kein weiterer Austausch erfolgt ist, lagen bei Bestrahlungsende 88% der Jodaktivität in ionogener Bindung und 12% organisch gebunden (C_2H_5J) vor.

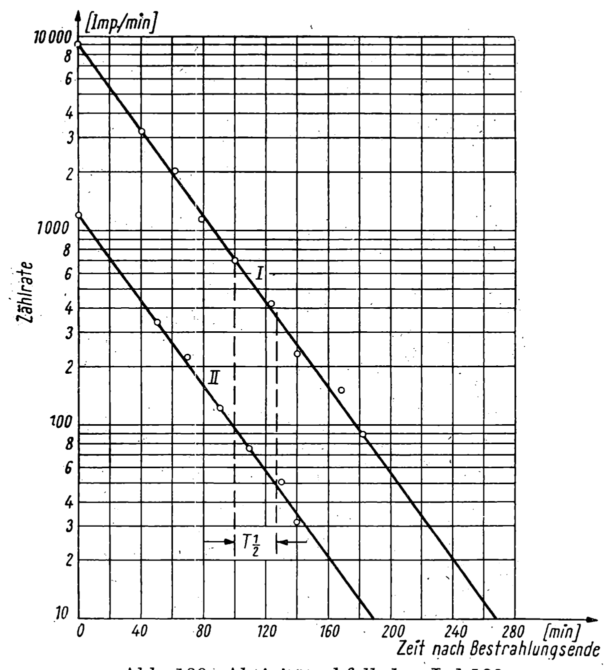


Abb. 139. Aktivitätsabfall des Jod-128

Kurve I. Abfall des ionogen (J^-) vorliegenden Jod-128
Kurve II. Abfall des org. gebundenen Jod-128

27.2. Aufgabe

Abtrennung von radioaktivem MnO_2 aus mit thermischen Neutronen aktiviertem $KMnO_4$

27.2.1. Aufgabenstellung

Es soll das bei der Neutronenbestrahlung von siebenwertigem Mangan ($KMnO_4$) gebildete vierwertige (MnO_2) abgetrennt und die Ausbeute (Verhältnis der +7wertigen zur +4wertigen ^{56}Mn-Aktivität) bestimmt werden. Man ermittle die Halbwertzeit des ^{56}Mn.

27.2.2. Grundlagen

Ein durch (n, γ)-Reaktion erzeugter, hochangeregter Rückstoßkern kann in verschiedener Weise chemische Reaktionen eingehen. Er kann durch Rekombination mit dem Molekülrest, den er infolge des Rückstoßes verlassen hat, wieder zum ursprünglichen Molekül zusammentreten. Nach Libby [11] sind solche Rekombinationen, beispielsweise bei der Bestrahlung (n, γ) von

Äthylbromid, sehr gering. Das Rückstoßatom stößt mit den Atomen seiner Umgebung zusammen und verliert auf seinem Wege Energie. Erfolgen die Zusammenstöße mit den Wasserstoff- (Masse 1) und Kohlenstoffatomen (Masse 12) der Äthylgruppen, so verliert das ^{80}Br-Rückstoßatom infolge des großen Massenunterschiedes (Billardkugelmodell) der zusammenstoßenden Atome je Stoß nur sehr wenig Energie. Dadurch kann es dem Reaktionsraum entschlüpfen. Beide Molekülfragmente sind dann zu weit voneinander entfernt, so daß keine Rekombination erfolgen kann. Trifft das Rückstoßatom auf ein Atom gleicher Masse, z. B. ein anderes Bromatom, so kann es einen großen Teil seiner Energie verlieren. Die ihm verbleibende Restenergie reicht dann nicht mehr aus, den „reaction cage" zu verlassen. (Unter „reaction cage" versteht man die das Rückstoßatom umgebenden Moleküle, an die es durch Zusammenstöße seine Energie abgibt.) In solchen Fällen bleiben beide Molekülteile (CH_3CH_2— und ^{80}Br—) so nahe beieinander, daß ein Zusammentritt zum ursprünglichen Molekül (CH_3CH_2—^{80}Br) möglich ist. Der Grad der Rekombination hängt in starkem Maße vom Aggregatzustand, in dem sich der zu aktivierende Stoff befindet, ab. Er steigt vom gasförmigen über den flüssigen zum festen Zustand rasch an. So fand man in flüssigem Äthylbromid 75% der Bromaktivität organisch gebunden, während in der Gasphase nur 4,5% der Aktivität als Äthylbromid vorlagen [12], [13], [14].

Neben Rekombinationen können auch Substitutionen durch Rückstoß erfolgen. Wird Methyljodid (CH_3J) mit thermischen Neutronen aktiviert, so erhält man 11% des ^{128}J als CH_2J_2 [15]. Hier wird also ein H-Atom des CH_3J durch J substituiert. Selbst solche Gruppen wie —COOH, —OH, —CH_2OH, —NH_2 usw. können durch Rückstoßatome ersetzt werden. Daß solche Reaktionen direkt zur Synthese radioaktiv markierter Substanzen mit hoher spezifischer Aktivität geeignet sind, zeigt die Herstellung von aktivem Dibrommethan (CH_2Br_2) durch Neutronenbestrahlung von Bromessigsäure (CH_2Br—COOH).

Aus dem Bereich der anorganischen Chemie ist von LIBBY [16] besonders eingehend das Verhalten des Mangans im $KMnO_4$ beim Neutroneneinfang untersucht worden. Wird Mangan mit thermischen Neutronen bestrahlt, so bildet sich ^{56}Mn, das durch β-Zerfall in stabiles Eisen übergeht:

$$^{55}\mathrm{Mn}(n,\gamma) \rightarrow {}^{56}\mathrm{Mn} \xrightarrow[2{,}6\,\mathrm{h}]{\beta^-} {}^{56}\mathrm{Fe}\ (\mathrm{stabil}).$$

Der Neutroneneinfang erfolgt in den meisten Fällen unter γ-Emission mit Energien von 3—6 MeV. Wird die Anregungsenergie durch mehrere γ-Quanten abgegeben, so ist der Rückstoß allgemein viel geringer. Nimmt man an, daß die Bindungsenergie des Neutrons ($\sim$ 8 MeV) durch γ-Quanten von 2 MeV abgegeben wird, so berechnet sich der Rückstoß des ^{56}Mn-Atoms zu

$$E_R = \frac{4}{1862 \cdot 56} = 4 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{MeV} = 40\ \mathrm{eV}.$$

Durch den bei der γ-Emission erfolgenden Rückstoß geht ein Teil der ^{56}Mn-Ionen vom +7wertigen in den +4wertigen Zustand über. Der Anteil der sich bildenden +4wertigen ^{56}Mn-Ionen ist stark p_H-abhängig.

Man nimmt an, daß beim Rückstoßprozeß das Mangan zunächst im +7wertigen Zustand verbleibt, daß das MnO_4^--Ion aber ein oder mehrere Sauerstoffatome verliert. Auf diese Weise können MnO_3^+-, MnO_2^{3+}-, MnO^{5+}- oder Mn^{7+}-Ionen entstehen. In der Hauptsache entstehen MnO_3^+-Ionen. Diese Ionen werden entweder reduziert oder gehen durch Hydratation wieder in MnO_4^--Ionen über. Im sauren oder neutralen Medium sind Reduktionsvorgänge vorherrschend, wobei Manganionen niederer Oxydationsstufen gebildet werden, z. B.

$$4\,MnO_3^+ + 2\,H_2O \rightarrow 4\,MnO_2 + 3\,O_2 + 4\,H^+.$$

Die bevorzugten Reaktionen im alkalischen Gebiet sind vom Typ

$$MnO_3^+ + OH^- \rightarrow MnO_4^- + H^+$$

oder

$$MnO_3^+ + H_2O \rightarrow MnO_4^- + 2\,H^+.$$

Wird festes $KMnO_4$ bestrahlt, so findet man etwa 30% der Aktivität im Permanganatanteil und etwa 30% in reduzierter Form. Die restlichen 40% liegen zunächst im siebenwertigen Zustand vor, verhalten sich aber nach dem Auflösen wie in einer gleichartigen Lösung während der Bestrahlung.

In der Abb. 140 sind die nach der Bestrahlung wieder als MnO_4^- vorliegenden ^{56}Mn-Atome in Abhängigkeit vom p_H-Wert dargestellt.

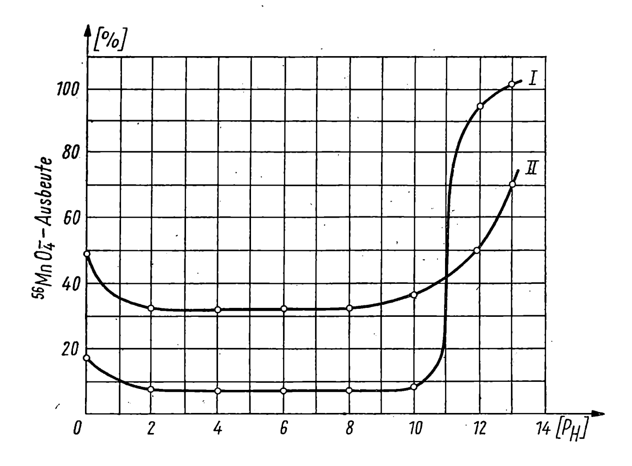


Abb. 140. $^{56}MnO_4^-$-Gehalt bestrahlter Permanganatproben in Abhängigkeit vom p_H-Wert
Kurve I gilt für wäßrige $KMnO_4$-Lösungen
Kurve II gibt die Abhängigkeit für kristallines Kaliumpermanganat an

Kurve I gilt für eine wäßrige Permanganat-Lösung, während Kurve II die Verhältnisse im festen $KMnO_4$, das nach der Bestrahlung in H_2O vom bestimmten p_H gelöst wurde, wiedergibt. Während beim p_H 12 (Kurve I) die Mn-Rückstoßkerne nahezu 100%ig wieder als Permanganationen vorliegen,

geht ihre Rückbildung mit fallendem p_H sehr schnell zurück und erreicht zwischen p_H 8 und 2 einen nahezu konstanten Wert von etwa 7%. Der leichte Anstieg im stärker sauren Gebiet wird durch Austauschreaktionen zwischen MnO_3^+ und inaktiven MnO_4^--Ionen hervorgerufen.

27.2.3. Zubehör

Bestrahlte $KMnO_4$-Proben,
$MnO(OH)_2$-Träger (frisch herzustellen),
Alkohol,
1 n H_2SO_4,
1 n Natronlauge,
verdünnte $KMnO_4$-Lösung (1 mg $KMnO_4$/ml),
1 WITTscher Topf,
1 Nutsche mit 2 Spannfedern,
Filter (hart),
3 Bechergläser (100 ml),
3 Bechergläser (50 ml),
2 Meßzylinder (25 ml),
4 V2A-Schieber,
1 komplette Meßanordnung.

27.2.4. Arbeitsanleitung

Es sollen 500 mg feingepulvertes $KMnO_4$ und eine nahezu gesättigte $KMnO_4$-Lösung (p_H 8) mit einer Ra/Be-Neutronenquelle aktiviert werden.

27.2.4.1. MnO_2-Abtrennung aus der $KMnO_4$-Lösung (p_H 8): Man versetzt die Lösung mit sehr wenig (5—10 mg) frisch hergestellter $MnO(OH)_2$-Trägersubstanz und rührt gut um (nicht erwärmen!). Der $MnO(OH)_2$-Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Man trocknet das Filter und ermittelt die Aktivität (Zählrate) des $MnO(OH)_2$-Niederschlages. Man verfolge den Aktivitätsabfall, bestimme die Halbwertzeit und extrapoliere auf das Bestrahlungsende. Das Filtrat wird auf 30 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung der Permanganataktivität ist dem Filtrat ein aliquoter Teil (2—3 ml) zu entnehmen und in ein Becherglas zu bringen. Man gibt zur Reduktion der MnO_4^--Ionen 8 ml H_2O, 5 Tropfen 1 n NaOH und 3 Tropfen Äthylalkohol zu. Es wird zum Sieden erhitzt, wobei das sich bildende $MnO(OH)_2$ flockig ausfällt. Nun wird filtriert, gewaschen, getrocknet und der Niederschlag wie oben zur Messung gebracht. Man rechne anhand der gefundenen Aktivitäten (Zählraten) (bezogen auf das Bestrahlungsende bzw. auf den gleichen Zeitpunkt nach der Bestrahlung) den Anteil der als MnO_4^--Ionen vorliegenden Manganaktivität (in Prozent) aus.

27.2.4.2. MnO_2-Abtrennung aus festem Kaliumpermanganat: Die feste $KMnO_4$-Probe wird in ein 50-ml-Becherglas gegeben und in möglichst wenig mit verdünnter H_2SO_4 schwach angesäuertem Wasser (p_H 2—3)

gelöst. Man gibt wenig $MnO(OH)_2$-Träger zu und arbeitet, wie unter 27.2.4.1. beschrieben, weiter. Um die Fehler durch nachträgliche Reduktion der MnO_4^--Ionen an den Gefäßwänden durch organische Stoffe usw. möglichst klein zu halten, muß schnell und sauber gearbeitet werden!!

Die an den Glaswänden, Filtriereinrichtungen usw. haftenden Mangandioxydreste können gegebenenfalls mit schwefliger Säure aufgelöst, mit H_2O_2 in ammoniakalischer Lösung wieder in $MnO(OH)_2$ übergeführt und abfiltriert werden. Vergleiche die gefundenen Werte mit den Literaturangaben! Wodurch läßt sich der gegenüber den Literaturwerten meist zu hoch gefundene $^{56}MnO_2$-Anteil erklären?

27.2.5. Ergänzungen

27.2.5.1. Herstellung des $MnO(OH)_2$-Trägers: Die Trägersubstanz kann entweder durch Zugabe einer $MnSO_4$-Lösung zu einer $KMnO_4$-Lösung in der Wärme oder durch Oxydation einer alkalischen Mn^{++}-Lösung mit H_2O_2 hergestellt werden. Schließlich läßt sich eine $KMnO_4$-Lösung mit wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge und Alkohol in der Siedehitze zu $MnO(OH)_2$ reduzieren.

27.2.5.2. Messung mit dem Flüssigkeitszählrohr: Werden die Aktivitätsmessungen im Flüssigkeitszählrohr durchgeführt, so kann man die $MnO(OH)_2$-Niederschläge bzw. das $KMnO_4$ mit verdünnter H_2SO_4 und H_2O_2 lösen und nach entsprechender Verdünnung im Flüssigkeitszählrohr messen:

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{++} + 5\,O_2 + 8\,H_2O.$$

27.2.6. Beispiel

Bestrahlt wurden 0,5 g $KMnO_4$ (fest) und 10 ml einer wäßrigen Permanganatlösung (50 mg/ml) vom p_H 8. Die bestrahlten $KMnO_4$-Kristalle wurden in 10 ml angesäuertem Wasser (p_H 2) aufgelöst. Unter Einhaltung der Arbeitsanleitung 27.2.4. ergaben sich folgende Abfallskurven (Abb. 141).

In der wäßrigen $KMnO_4$-Lösung war das Verhältnis $Mn^{4+}/Mn^{7+} = 80\%/20\% = 4:1$.

Das feste Permanganat zeigte ein Mn^{4+}/Mn^{7+}-Verhältnis von $67\%/33\% = 2:1$.

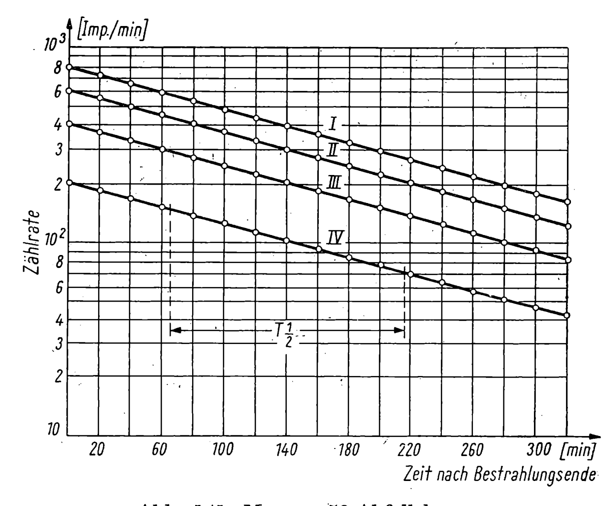


Abb. 141. Mangan-56-Abfallskurven

I. Abfall der erzeugten MnO_2-Aktivität der $KMnO_4$-Lösung
II. Abfall der erzeugten MnO_2-Aktivität im festen Kaliumpermanganat
III. Abfall der in festem $KMnO_4$ vorhandenen Permanganat-Aktivität
IV. Abfall der MnO_4-Aktivität der Permanganat-Lösung

Literatur

[1] Wood, A., Phil. Mag. (6) *28*, 808, 1914.
[2] Szilard, L., und T. A. Chalmers, Nature *134*, 462, 1934.
[3] Bleuler, E., und G. J. Goldsmith, Experimental Nucleonics, New York 1952.
[4] Cook, G. B., und J. F. Duncan, Modern Radiochemical Practice, Oxford 1952.
[5] Wahl, A. C., und N. A. Bonner, Radioactivity Applied to Chemistry, New York 1951.
[6] Friedlander, G., und J. W. Kennedy, Introduction to Radiochemistry, New York 1949.
[7] Bresler, SS. Je., Die radioaktiven Elemente, Berlin 1957.
[8] Erbacher, O., und K. Philipp, Z. Phys. Chem. *A 176*, 169, 1936.
[9] Süe, P., Compt. rend. *212*, 237, 1941.
[10] Süe, P., J. Chim. phys. *38*, 123, 1941.
[11] Libby, W., J. Am. Chem. Soc. *69*, 2523, 1947.
[12] Suess, H., Z. Elektrochemie *45*, 647, 1939.
[13] Suess, H., Angew. Chemie *52*, 497, 1939.
[14] Suess, H., Z. Phys. Chem. *B 45*, 297 und 312, 1940.
[15] Glückauf, E., und J. Fey, J. Chem. Soc. *390*, 1936.
[16] Libby, W., J. Am. Chem. Soc. *62*, 1930, 1940.

28. GRUPPE

ISOMERENTRENNUNG

Einführung: Unter Isotopen versteht man Atome eines Elementes, die alle die gleiche Ordnungszahl (Protonenzahl) Z haben, sich aber in der Massenzahl voneinander unterscheiden ($^{127}_{52}$Te, $^{128}_{52}$Te, $^{129}_{52}$Te, $^{130}_{52}$Te usw.): $Z =$ konstant. Elemente mit gleicher Massenzahl A, aber unterschiedlicher Protonenzahl, nennt man Isobare ($^{204}_{82}$Pb und $^{204}_{80}$Hg; $^{130}_{52}$Te und $^{130}_{53}$J): $A =$ konstant. Haben Atome gleiche Anzahl Neutronen, also verschiedene Massenzahlen und verschiedene Protonenzahlen, so spricht man von Isotonen ($^{30}_{14}$Si, $^{31}_{15}$P, $^{33}_{16}$S): $A - Z =$ konstant. Isodiaphere Kerne sind solche Kerne, die der Gleichung $A - 2\,Z =$ konstant gehorchen ($^{30}_{14}$Si, $^{32}_{15}$P, $^{34}_{16}$S).

Unter den radioaktiven Atomarten gibt es eine Reihe von Kernen mit gleicher Ordnungs- und gleicher Massenzahl. Sie können in ein oder mehreren angeregten Zuständen existieren und nach verschiedenen meßbaren Schemas in den Grundzustand übergehen. Man spricht dann von Kernisomerie oder isomeren Paaren ($A =$ konstant, $Z =$ konstant). Der Übergang in den Grundzustand kann durch Emission von γ-Quanten oder Konversionselektronen erfolgen, wobei im Grundzustand nicht unbedingt ein Radionuklid vorliegen muß. Man kennt Fälle, in denen angeregte Zustände von stabilen Isotopen existieren (z. B. ^{204}Pb [68 Minuten]; ^{115}In [4,5 Stunden]). Der Isomerenübergang kann auch durch β^+-Emission oder K-Einfang erfolgen. Dann entsteht allerdings ein anderer Kern [1], [2].

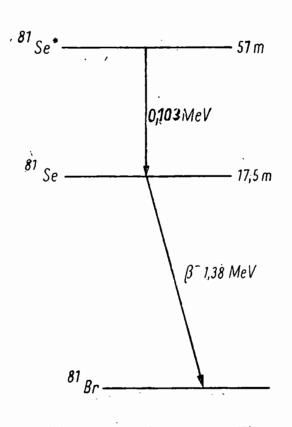


Abb. 142. Selen-81 Zerfallsschema

Zur Kennzeichnung des angeregten Zustandes soll ein Stern verwendet werden, z. B.

$$^{113}\text{In}^* \rightarrow {}^{113}\text{In}\,.$$

Wir sahen in den Versuchen der Gruppe 27, daß die Kernrückstoßenergie bei einem (n, γ)-Prozeß ausreicht, chemische Bindungen zu sprengen, was andererseits die Abtrennung von Substanzen mit hohen spezifischen Aktivitäten erlaubt. Es ist daher sehr interessant, die Möglichkeiten der Isomerentrennung unter diesen Aspekten näher zu betrachten. So geht beispielsweise ^{81}Se* mit der Halbwertzeit von 57 Minuten unter γ-Quantenemission (0,103 MeV) in den Grundzustand über (Abb. 142). Ein γ-Quant der Energie E_γ erzeugt einen Rückstoß von

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2 \cdot 931 \cdot A} = \frac{(0{,}103)^2}{1862 \cdot 81}\ \text{MeV} = 0{,}071\ \text{eV}$$

(vgl. 27. Gruppe). Diese Energie ist im Vergleich zur Bindungsenergie viel zu klein, um eine Sprengung der Bindung zu ermöglichen. Im Falle des ^{81}Se ist die γ-Strahlung stark konvertiert. Erfolgt die Konversion in der K-Schale, so berechnet sich die Energie des Konversionselektrons E_e in der folgenden Weise:

$$E_e = E_\gamma - E_K,$$

E_K = Ablösearbeit des Elektrons.

Die K-Schalen-Konversion erzeugt dann einen Rückstoß E_R

$$E_R = (E_\gamma - E_K)\,\frac{M}{A} = (0{,}103 - 0{,}012)\,\frac{0{,}000549}{81}\ \text{MeV} = 0{,}62\ \text{eV},$$

M = Masse des Elektrons,
A = Masse des Kernes.

Auch diese Rückstoßenergie reicht nicht zur Sprengung der Molekülbindung (2—6 eV) aus. Dennoch können, wie das Experiment zeigt, die chemischen Bindungen gelöst werden. Es erhebt sich nun die Frage, auf welche Weise wird die molekulare Bindung zerstört, wenn der Rückstoß nicht dazu ausreicht? Cooper [3] konnte einen Mechanismus finden, nach dem die Sprengung der chemischen Bindung, unabhängig vom γ-Rückstoß des Atoms, durch die Vorgänge bei der inneren Konversion oder des K-Einfanges möglich ist. Schematisch lassen sich die Vorgänge in folgender Weise erklären:

Das den Kern verlassende γ-Quant wird in der Elektronenhülle (K-Schale) desselben Atoms konvertiert. Es gibt einen Teil seiner Energie an ein Elektron dieser inneren Schale ab. Dieses Elektron verläßt als Konversionselektron die Atomhülle. Durch Kaskadensprünge werden die inneren Elektronenschalen wieder aufgefüllt. Diese Elektronensprünge von einer äußeren auf eine innere Schale sind von Röntgenstrahlen begleitet. Diese können ihrerseits der inneren Konversion ähnliche Prozesse auslösen und ein oder auch mehrere Außenelektronen aus dem Elektronenverband des Atoms herausreißen. In einem solchen Fall (Auger-Effekt) wird an Stelle der Röntgenstrahlung ein Elektron (Auger-Elektron) ausgesandt. Jedes emittierte Elektron kann eine ganze Serie von den eben für die K-Schale beschriebenen Vorgängen auslösen. Auf diese Weise können mehrere Valenzelektronen verlorengehen, was zu Wertigkeitsänderungen führt und den Bruch der chemischen Bindung ermöglicht. Dadurch ist man in der Lage, durch relativ einfache chemische Operationen Isomerentrennungen, wie sie hier am Beispiel des Brom und Tellur gezeigt werden, durchzuführen. Auf diese Weise läßt sich u. a. feststellen, welche Halbwertzeit dem angeregten und welche dem Grundzustand eines isomeren Paares zuzuordnen ist. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bei Arbeiten mit Leitisotopen, die Isomerie zeigen, Störungen des normalen Reaktionsablaufes eintreten können.

28.1. Aufgabe
Brom-80-Isomerentrennung

28.1.1. Aufgabenstellung

28.1.1.1. Abtrennung des 18-Minuten-^{80}Br von seinem 4,4-Stunden-Isomeren durch Extraktion mit CCl_4.

28.1.1.2. Zeige, daß einige Zeit nach der Extraktion der aktiven Bromionen sich wieder neue extrahierbare Br-Aktivität gebildet hat.

28.1.1.3. Halbwertzeitbestimmung der einzelnen Extraktionen und graphische Darstellung der Abfallskurven.

28.1.1.4. Graphische Analyse der Aktivitäten aus der ersten Extraktion.

28.1.2. Grundlagen

Das in der Natur vorkommende Brom besteht aus zwei Isotopen mit den Massenzahlen 79 und 81. Bestrahlt man es mit langsamen Neutronen, so bilden sich Brom-82 und zwei isomere Brom-80-Kerne:

$$^{79}\mathrm{Br} + n \begin{cases} \nearrow\ ^{80}\mathrm{Br}^* & (T_{1/2} = 4{,}4\ \mathrm{h}) \\ \qquad \downarrow & \\ \searrow\ ^{80}\mathrm{Br} & (T_{1/2} = 18\ \mathrm{min}) \end{cases}$$

$$^{81}\mathrm{Br} + n \rightarrow {}^{82}\mathrm{Br} \qquad (T_{1/2} = 36\ \mathrm{h})$$

Beim Neutroneneinfang geht allgemein der Kern in einen hoch angeregten Zwischenkern über. Diese Anregungsenergie, die etwa der Bindungsenergie des eingefangenen Neutrons ($\sim$ 8 MeV) entspricht, wird dann sehr schnell durch γ-Emission abgegeben. Der Übergang in den Grundzustand kann je nach Anzahl und Energie der γ-Quanten über verschiedene Energieniveaus erfolgen. Es kann vorkommen, daß eines dieser Energieniveaus metastabil ist. Der Kern bleibt dann verhältnismäßig lange auf diesem Niveau. Erfolgt der Übergang in den Grundzustand nach einer bestimmten Halbwertzeit, dann hat man es mit isomeren Paaren zu tun, d.h., das metastabile Energieniveau ist zugleich das Niveau des angeregten Isomeren. Fängt ein stabiler ^{79}Br-Kern ein langsames Neutron ein, dann entsteht ein hochangeregter ^{80}Br-Zwischenkern. Dieser kann — neben einem direkten Übergang in den Grundzustand — nach der Emission von zwei γ-Quanten auf ein metastabiles Energieniveau übergehen. Dieses metastabile Niveau liegt 85,9 keV über dem Grundzustand und stellt das Energieniveau des angeregten ^{80}Br*-Kerns dar. Der angeregte ^{80}Br*-Kern geht in 2 Abschnitten (Abb. 143) durch γ-Emis-

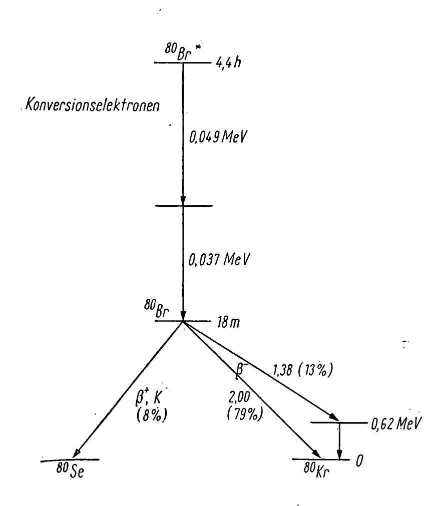


Abb. 143. Brom-80 Zerfallsschema

sion in den Grundzustand des ^{80}Br über. Dieses wiederum zerfällt mit einer Halbwertzeit von 18 Minuten unter Emission von β-Teilchen.

Beim Übergang des ^{80}Br*-Kernes auf ein Zwischenniveau wird eine praktisch gänzlich konvertierte γ-Strahlung von 0,0489 MeV emittiert. Erst danach geht der Kern wiederum durch γ-Emission (nichtkonvertiert 0,037 MeV) in den ^{80}Br-Grundzustand über. Wir sahen bereits, daß ganz allgemein die Kernrückstoßenergie einer 100% konvertierten γ-Strahlung etwa 10mal so groß ist, wie der normale γ-Rückstoß von gleicher Energie. Im Falle einer K-Schalenkonversion bei Übergang in den Zwischenzustand ergibt sich eine Rückstoßenergie (E_R) von

$$E_R = (E_\gamma - E_K)\frac{M}{A} = (0{,}0489 - 0{,}012)\frac{0{,}00549}{80} = 0{,}22\,\text{eV}.$$

Beim Brom reicht also der Rückstoß ebenfalls nicht zur Spaltung der C-Br-Bindung im Brombenzol aus.

Mit der Bromisomerentrennung haben sich mehrere Wissenschaftler beschäftigt. Segre, Halford und Seaborg [4] synthetisierten tertiäres Butylbromid mit ^{80}Br und extrahierten das 18-Minuten-^{80}Br mit Benzol. Willard [5] untersuchte den ^{80}Br*-Br-Zerfall in CCl_4, während de Vault und Libby [6] die Verhältnisse an Bromoform und Äthylbromid eingehend untersuchten. Die Trennausbeute kann sehr verschieden sein und hängt von verschiedenen Faktoren, wie Art der Moleküle, dem Extraktionsmittel, der Phase, in der die Reaktion abläuft, usw., ab. Hamill und Joung [7] gelang es, an gasförmigem Methylbromid nachzuweisen, daß alle $^{80}Br^* \rightarrow {}^{80}$Br-Übergänge die CH_3-Br-Bindung lösen.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Trennung der Isomeren durch Elektrolyse mit Ag-Elektroden [8], [9], [10] sehr elegant durchzuführen ist.

28.1.3. Zubehör

Brombenzol,	2 Scheidetrichter (100 ml),
n/50 KBr-Lösung,	3 Bechergläser (100 ml),
Äther,	Prenaband,
verdünnte HNO_3,	V2A-Schieber,
$AgNO_3$-Lösung,	Filter,
Nutsche, 2 Spannfedern,	1 komplette Meßanordnung.

28.1.4. Arbeitsanleitung

Etwa 50 ml Brombenzol bestrahlt man mit langsamen Neutronen. Die Bestrahlungsdauer sowie die Menge des eingesetzten Brombenzols hängt von der Stärke des Neutronenflusses ab. Mit den gewöhnlichen Ra/Be-Quellen $< 10^4\ n/\text{cm}^2/\text{sec}$ sollte die Bestrahlungszeit nicht unter 10 Stunden liegen. Das aktivierte Brombenzol wird quantitativ in einen Scheidetrichter gebracht und in Äther gelöst. Nun schüttelt man dreimal mit 15—40 ml einer n/50-KBr-Lösung aus. Die Ätherschicht enthält das Brombenzol. Sollten

während der Arbeitsgänge Teile der organischen Phase nach unten sinken, so muß noch etwas Äther zugegeben werden. Die vereinigten, wäßrigen Extrakte werden zur Entfernung von Brombenzolresten mit 20 ml Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird verworfen.

Nun säuert man mit verdünnter HNO_3 an und fällt in der Wärme (etwa 80 °C) das Brom mit $AgNO_3$-Lösung als AgBr aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen, mit etwas Alkohol und Äther getrocknet und mit Prenaband auf einen V2A-Schieber geklebt. Man bringt den Niederschlag zur Messung und verfolgt den Aktivitätsabfall etwa 45 Minuten. Durch die erste Extraktion sind alle bei der (n, γ)-Reaktion entstandenen Rückstoßkerne entfernt worden. Etwa 1 Stunde nach der ersten Extraktion wird die Brombenzollösung erneut mit KBr-Lösung ausgeschüttelt. Dabei ist genau wie oben beschrieben zu verfahren, das Brom als AgBr zu fällen und der Aktivitätsabfall 45 Minuten lang zu verfolgen.

Nach einer weiteren Stunde wird derselbe Arbeitsgang noch ein drittes Mal durchgeführt.

Mit Ausnahme der ersten Abtrennung erfolgt der Aktivitätsabfall mit einer Halbwertzeit von 18 Minuten. Es wird also nur das 18-Minuten-Brom, das sich durch Isomerenzerfall aus dem angeregten 4,4-Stunden-Brom gebildet hat, abgetrennt (Kurven zeichnen).

Welche Komponenten befinden sich im AgBr-Niederschlag der ersten Extraktion?

28.1.5. Beispiel

15 ml C_6H_5Br wurden 12 Stunden lang mit einer 500-mg-Ra/Be-Quelle bestrahlt. Das Brombenzol wurde in 50 ml Äther gelöst und 3mal in der beschriebenen Weise mit je 15 ml der verdünnten KBr-Lösung ausgeschüttelt.

Die Zeitangaben beziehen sich auf den Zeitpunkt der einzelnen Extraktionen ($t = 0$).

Die einzelnen AgBr-Präparate ergaben die in Tabelle 28 aufgezeichneten Zählraten.

Tabelle 28: Aktivitätsabfall des extrahierten Radiobroms

Zeit	1. Extraktion 15 min nach Bestrahlungsende	2. Extraktion 75 min nach Bestrahlungsende	3. Extraktion 125 min nach Bestrahlungsende
min	z (Imp./min)	z (Imp./min)	z (Imp./min)
15	2674	1386	949
20	2431	1131	772
25	2210	943	638
30	2148	781	532
35	1991	638	438
40	1847	524	351
45	1739	445	296
50	1693	354	239
55	1667	293	203

Die Ergebnisse sind in der Abb. 144 (log. z gegen t) dargestellt. Während der Aktivitätsabfall der ersten Extraktion keiner einheitlichen Halbwertzeit folgt, zeigen die beiden anderen Abfallskurven Halbwertzeiten von 18 Minuten. Dem Grundzustand des Bromisomerenpaares ist also $T_{1/2} = 18$ Minuten zuzuordnen.

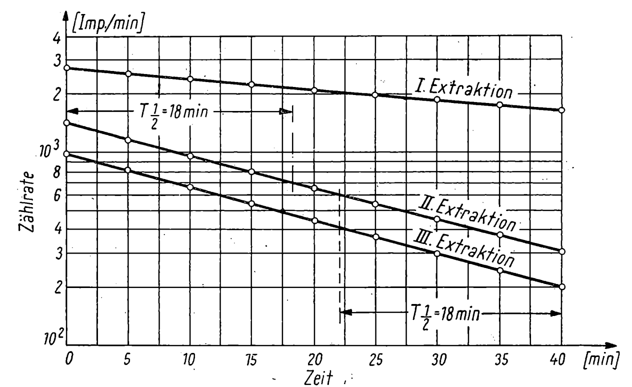


Abb. 144. Aktivitätsabfall der extrahierten Brom-80-Aktivitäten

28.2. Aufgabe
Tellur-Isomerentrennung

28.2.1. Aufgabenstellung

Die Isomeren des Tellurs (^{127}Te und ^{129}Te) sind chemisch zu trennen.

Man führe mehrere Isomerentrennungen zu bestimmten Zeiten (30 Minuten bis 60 Stunden) nach der Oxydation zum Te (VI) durch und ermittle graphisch die Halbwertzeiten der Grundzustände sowie das Verhältnis ^{127}Te zu ^{129}Te. Der Aktivitätsanstieg der Te-(VI)-Lösung und die relative Trennausbeute sind zu ermitteln.

28.2.2. Grundlagen

Bei der Neutronenbestrahlung von Tellur entstehen in der Hauptsache die Isotope ^{127}Te, ^{129}Te und ^{131}Te [11].

$$^{126}\text{Te}(n,\gamma) \begin{cases} \nearrow {}^{127}\text{Te}^* \quad T_{1/2} = 90\ \text{d} \\ \qquad \downarrow \\ \searrow {}^{127}\text{Te} \xrightarrow[T_{1/2} = 9{,}3\ \text{h}]{\beta^-\ (0{,}7\ \text{MeV})} {}^{127}\text{J (stabil)} \end{cases}$$

$$^{128}\text{Te}(n,\gamma) \begin{cases} \nearrow {}^{129}\text{Te}^* \quad T_{1/2} = 32\ \text{d} \\ \qquad \downarrow \\ \searrow {}^{129}\text{Te} \xrightarrow[T_{1/2} = 72\ \text{min}]{\beta^-\ (1{,}8\ \text{MeV})} {}^{129}\text{J} \xrightarrow[T_{1/2}\ \text{sehr groß}]{\beta^-} {}^{129}\text{Xe (stabil)} \end{cases}$$

$$^{130}\text{Te}(n,\gamma) \begin{cases} \nearrow {}^{131}\text{Te}^* \quad T_{1/2} = 30\ \text{h} \\ \qquad \downarrow \\ \searrow {}^{131}\text{Te} \xrightarrow[T_{1/2} = 25\ \text{min}]{\beta^-} {}^{131}\text{J} \xrightarrow[T_{1/2} = 7{,}8\ \text{d}]{\beta^-} {}^{131}\text{Xe (stabil)} \end{cases}$$

In der Regel werden ältere Präparate nur noch ^{127}Te und ^{129}Te enthalten, da das ^{131}Te schnell abklingt.

Wir sahen bereits früher (Gruppe 27), daß durch die n, γ-Reaktion nicht nur Kovalenzbindungen gelöst werden, sondern auch Wertigkeitsänderungen ($MnO_4^- \rightarrow MnO_2$) der aktivierten Atome eintreten können. Diese Möglichkeit der Wertigkeitsänderung bei isomeren Übergängen bietet sich nach unseren bisherigen Vorstellungen geradezu an. Der durch die innere Konversion und den AUGER-Effekt hervorgerufene Verlust an Valenzelektronen kann neben dem Austritt des Atoms aus einem Molekülverband in bestimmten Fällen auch zu Wertigkeitsänderungen und zur Bildung eines anderen Moleküls führen [12]. Diese Tatsache stellt nicht nur ein interessantes Phänomen dar, sondern sie bildet die Grundlage zur chemischen Trennung bestimmter Isomerenpaare. Man oxydiert metastabiles, durch Neutronenbeschuß hergestelltes Tellur z. B. mit $KMnO_4$ zur Tellursäure H_6TeO_6. Infolge des Isomerenüberganges geht das Telluratom vom $+6$- in den $+4$-wertigen Zustand über. Dabei bildet sich tellurige Säure:

$$H_6TeO_6 \rightarrow H_2TeO_3 + 2\,H_2O + O\,.$$

Die tellurige Säure kann ihrerseits wieder mit H_2S oder SO_2 zum elementaren Tellur reduziert werden. (Die Tellursäure wird unter diesen Bedingungen nicht mit ausgefällt!)

$$H_2TeO_3 + 2\,H_2S \rightarrow Te + 2\,S + 3\,H_2O \quad \text{oder}$$

$$H_2TeO_3 + 2\,SO_2 \rightarrow Te + 2\,H_2SO_4 + H_2O\,.$$

Auf diese Weise läßt sich eine Te-Isomerentrennung durchführen.

Nach unseren Vorstellungen tritt beim Isomerenzerfall nur dann eine Wertigkeitsänderung oder Zerstörung der molekularen Bindung ein, wenn eine innere Konversion mit ihren Folgeerscheinungen wirksam wird. Den experimentellen Beweis dafür lieferten SEABORG, FRIEDLÄNDER und KENNEDY [13]. Sie brachten für bestimmte Zeit und Temperatur gasförmiges Tellurdiäthyl (^{127}Te*, ^{129}Te*) in Glasampullen. Nachdem die Gase abgelassen waren, fand man an den Glaswänden Telluraktivitäten, die den Grundzuständen der Te-Isomeren angehörten. Die unter gleichen Bedingungen mit Zinkdiäthyl (^{69}Zn*) durchgeführten Versuche zeigten diese Erscheinungen nicht. Obwohl die γ-Energie des ^{69}Zn (0,44 MeV) fast fünfmal so groß wie die des Tellurs (^{127}Te* $= 0{,}089$ MeV) ist, wird die Zinkäthylbindung nicht zerstört. Dieser Sachverhalt hat seine Ursachen in der Tatsache, daß die γ-Quanten des ^{127}Te* und ^{129}Te* stark konvertiert sind, während beim isomeren Übergang des ^{69}Zn* keine innere Konversion erfolgt. Diese Untersuchungen bringen dann noch den Beweis, daß die Sprengung der Molekülbindungen (Wertigkeitsenderungen) beim Isomerenzerfall nicht durch mechanische Rückstoßeffekte räwirkt wird. Die Rückstoßenergie des ^{69}Zn* beträgt etwa 1,5 eV, die des ^{127}Te* 0,33 eV.

28.2.3. Zubehör

Aktive Telluritlösung (0,02 μc/ml) und 2 mg Telluritträger/ml,
inaktive Telluritlösung (10 mg/ml),
verdünnte $KMnO_4$-Lösung (0,2 n),
verdünnte Schwefelsäure (~ 0,1 n),
Hydrazinsulfatlösung (100 mg/ml),
H_2S-Entwicklungsapparatur,
Bechergläser,
Al-Absorberfolie (250 μ und 1,2 mm),
2 Fritten (Nutschen) mit Zubehör,
Filter (hart),
1 komplette Meßanordnung.

28.2.4. Arbeitsanleitung

50 ml der aktiven Telluritlösung werden in der Kälte tropfenweise mit der 0,2 n $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Die Oxydation zum Tellurat muß quantitativ sein. Unter Umständen ist die Lösung gegen Ende der Reaktion etwas zu erwärmen. Man notiert den Zeitpunkt der Oxydation, gibt 100 mg Telluritträgersubstanz zu und teilt die Lösung in 5 aliquote Teile. Probe 5 bleibt bis zur Gleichgewichtseinstellung (2—3 Tage) stehen.

Aus den übrigen Lösungen sind nach 30 Minuten (Probe 1), 6 (Probe 2), 12 (Probe 3) und 18 (Probe 4) Stunden die Tellur-IV-Aktivitäten durch H_2S-Einleiten abzutrennen. Man leitet den Schwefelwasserstoff etwa 5 Minuten lang in die kalte Lösung ein. Das ausgefallene Tellur wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, mit Äther getrocknet und unverzüglich zur Messung gebracht. Zweckmäßigerweise führt man alle Aktivitätsmessungen unter Verwendung einer 250-μ-Al-Absorberfolie durch. Dadurch werden Störungen der Meßergebnisse durch die energiearmen Konversionselektronen vermieden. Der Aktivitätsabfall wird zunächst 3 Stunden verfolgt (6—10 Messungen). Nach etwa 10 Stunden ist die 72-Minuten-β-Aktivität des ^{129}Te praktisch abgeklungen. Es werden noch ein paar Messungen (am nächsten Tag) durchgeführt, und das Verhältnis der Aktivitäten von ^{127}Te zu ^{129}Te am Zeitpunkt der Trennung wird graphisch ermittelt. Es sei darauf hingewiesen, daß im Zählrohr praktisch nur die β-Teilchen der Grundzustände gemessen werden. Unter der Voraussetzung, daß alle Telluratome des Grundzustandes in der vierwertigen Stufe vorliegen, läßt sich die Ausbeute der chemischen Trennung anhand der im Niederschlag und im Filtrat gemessenen Zählrate nach Extrapolation auf den Zeitpunkt der Trennung ermitteln. Nach 2—3 Tagen werden die Te(IV)-Ionen auf gleiche Weise abgetrennt, und der Aktivitätsabfall wird verfolgt. Das Filtrat [Te(VI)-Ionen] wird möglichst schnell zum Sieden gebracht und die Tellurationen werden durch Zugabe von etwa 650 mg Hydrazinsulfat zum elementaren Tellur reduziert. Die Reduktion gelingt meist nicht quantitativ, deshalb leitet man in die kalte Lösung noch kurz SO_2 bzw. H_2S ein. Der Niederschlag wird gut gewaschen, getrocknet und der Aktivitätsanstieg etwa 50 Stunden verfolgt.

Ergänzungen: Die Abtrennung der Te(IV)-Ionen mit Schwefelwasserstoff gelingt oft nicht quantitativ, da das ausfallende Tellur und der elementare Schwefel Tellurationen mitreißen. Man kann an Stelle von H_2S schweflige Säure zur Reduktion verwenden! Die zur Verwendung kommende Tellurlösung soll mindestens 10 Tage (bis dahin ist ^{131}Te praktisch zerfallen), jedoch nicht mehr als 250 Tage alt sein. Das ^{127}Te besitzt eine β-Energie von maximal 0,69 MeV, während ^{129}Te β-Teilchen von maximal 1,48 MeV emittiert. Führt man eine bestimmte Meßreihe mit 1,2-mm-Al-Absorberfolie durch, so kann die Halbwertzeit des ^{129}Te ermittelt werden.

Die Oxydation (Te-IV zu Te-VI) mit $KMnO_4$ kann in warmer Lösung erfolgen. Man gibt das Permanganat nur tropfenweise zu und wartet immer, bis das ausfallende $MnO(OH)_2$ restlos verschwunden ist. Gegen Ende der Reaktion kann noch etwas Trägersubstanz zugesetzt und oxydiert werden!

28.2.5. Beispiel

60 ml einer schwach schwefelsauren Radiotellur-(IV)-Lösung wurden mit $KMnO_4$-Lösung oxydiert ($t = 0$). Die Gesamtlösung haben wir in 6 gleiche Teile unterteilt und aus den verschiedenen aliquoten Teilen nach 0,5; 6; 10; 24; 48 und 72 Stunden ($t = x$) die beim Isomerenübergang entstehende Te^{4+}-Aktivität durch Einleiten von H_2S, wie beschrieben, ausgefällt und abgetrennt. Die Zählraten wurden mit einem Glockenzählrohr unter Verwendung einer 250-μ-Aluminiumabsorberfolie ermittelt. In den Abb. 145, 146, 147, 148 und 149 sind die Abfallskurven der Gemische sowie die graphisch ermittelten Abfallskurven der ^{127}Te- und ^{129}Te-Anteile eingezeichnet. Trägt man die für Tellur-127 und Tellur-129 ermittelten Zählraten gegen die Zeit auf, so erhält man die in Abb. 150 dargestellten Aktivitätsanstiegskurven. Die Anstiegskurven entsprechen, wie sich graphisch leicht nachweisen läßt, den Halbwertzeiten des ^{127}Te von 9,4 Stunden und des ^{129}Te von 72 Minuten.

Zur Bestimmung der relativen Trennausbeute wurde vom Aliquot 6 nach Gleichgewichtseinstellung die im vierwertigen Zustand vorliegende Te-Aktivität wie oben abgetrennt. Durch Reduktion der noch in Lösung vorhandenen Tellur(VI)-Ionen wurde mit Hydrazinhydrochlorid der gesamte Rest des Te ausgefällt und gemessen. Folgende Zählraten konnten ermittelt werden:

$$\text{Tellur IV-Anteil } z_1 = 10244 \text{ Imp./min,}$$
$$\text{Tellur VI-Anteil } z_2 = 2493 \text{ Imp./min.}$$

Die relative Trennausbeute beträgt <u>80,4%</u>.

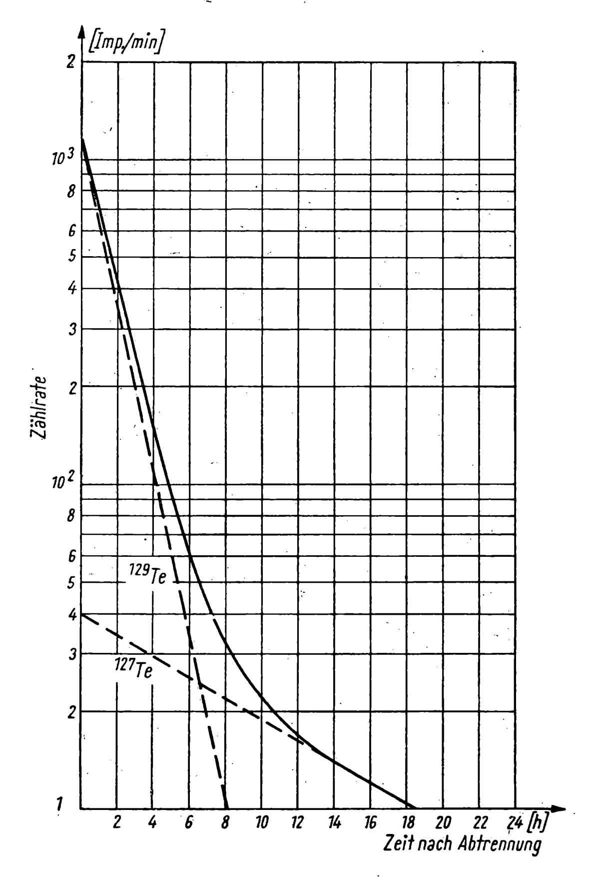


Abb. 145. Abfallskurve der abgetrennten Te^{4+}-Aktivitäten (30 min nach Oxydation)

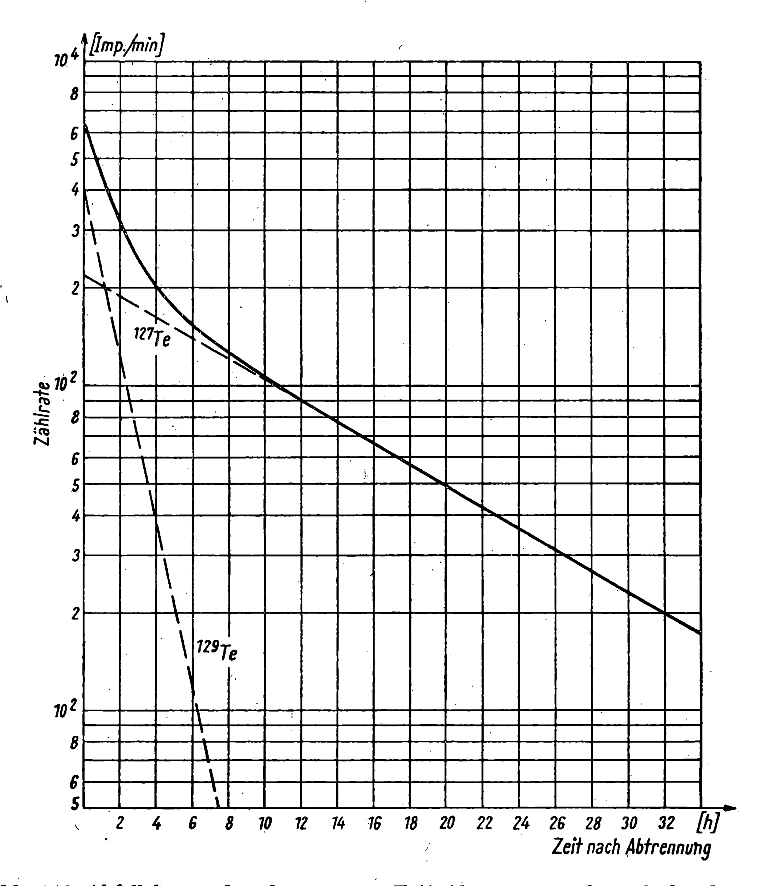


Abb. 146. Abfallskurve der abgetrennten Te^{4+}-Aktivitäten (6 h nach Oxydation)

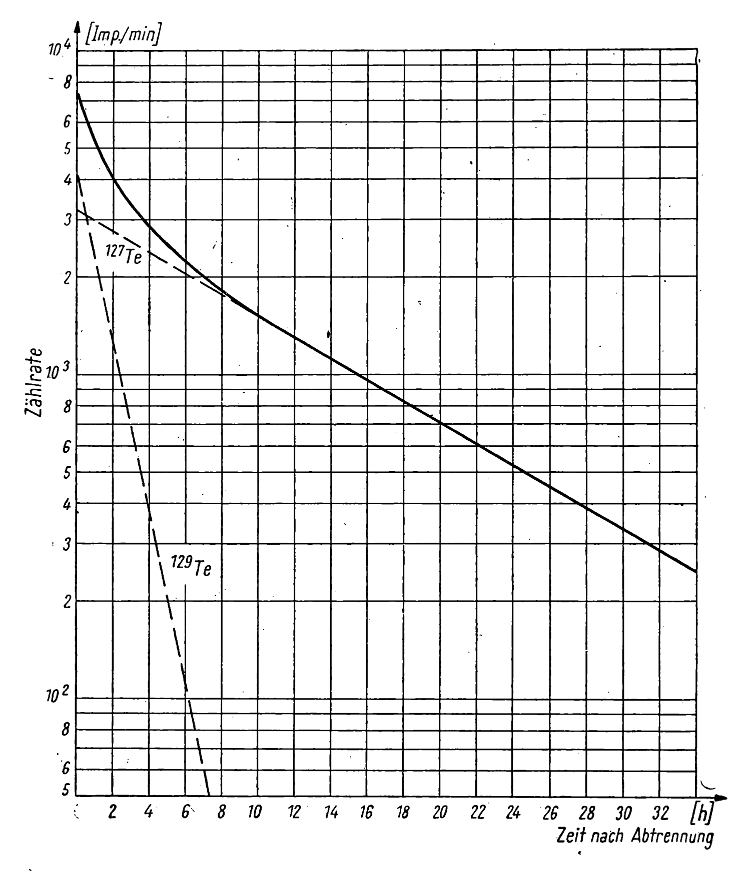


Abb. 147. Abfallskurve der abgetrennten Te^{4+}-Aktivitäten (10 h nach Oxydation)

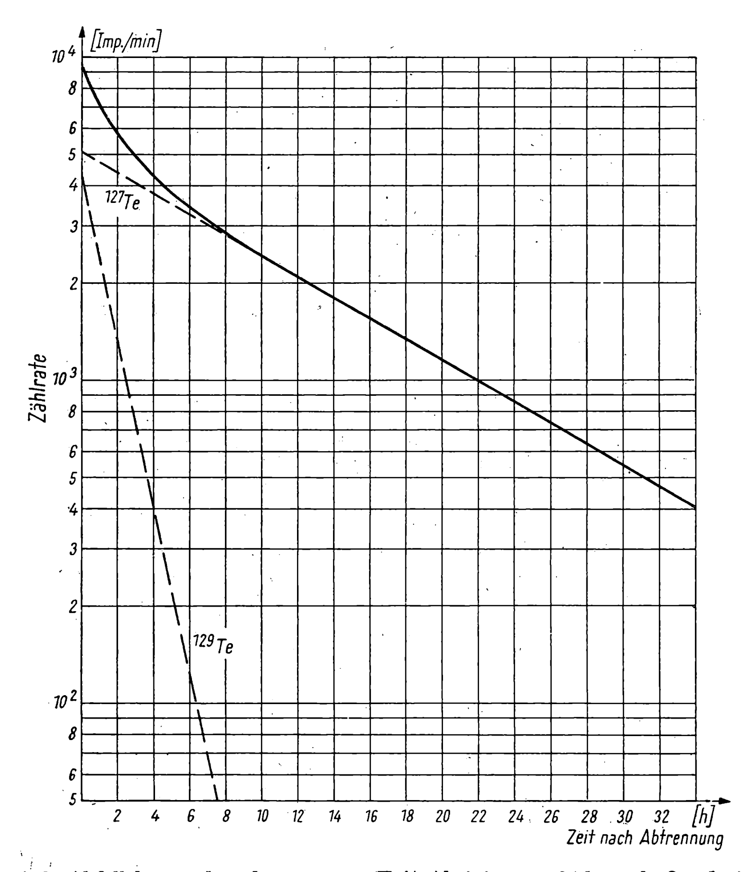


Abb. 148. Abfallskurve der abgetrennten Te^{4+}-Aktivitäten (24 h nach Oxydation)

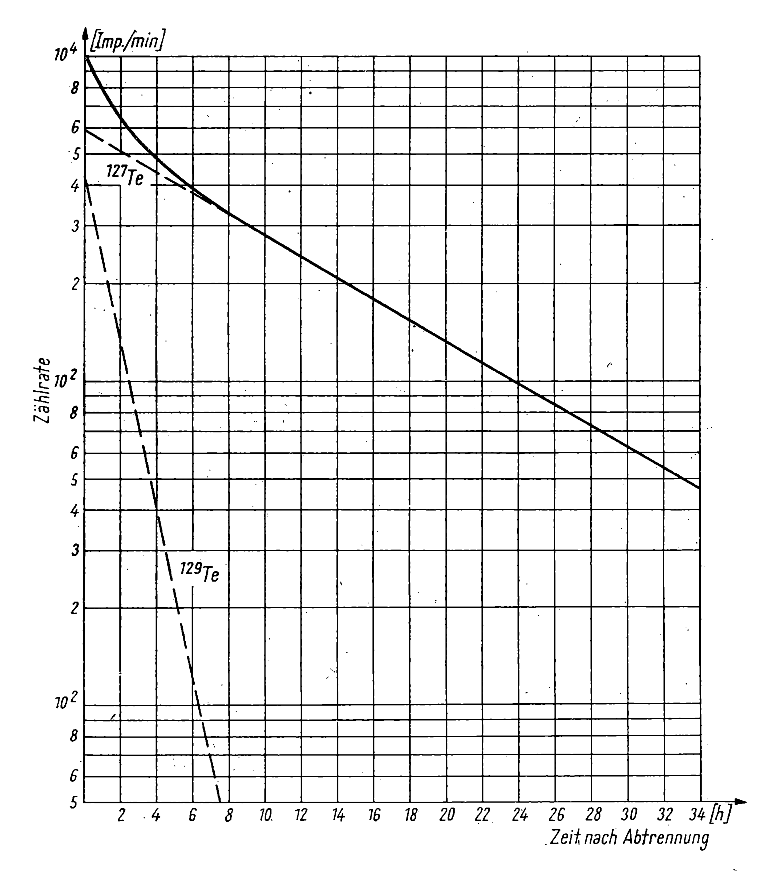


Abb. 149. Abfallskurve der abgetrennten Te^{4+}-Aktivitäten (48 h nach Oxydation)

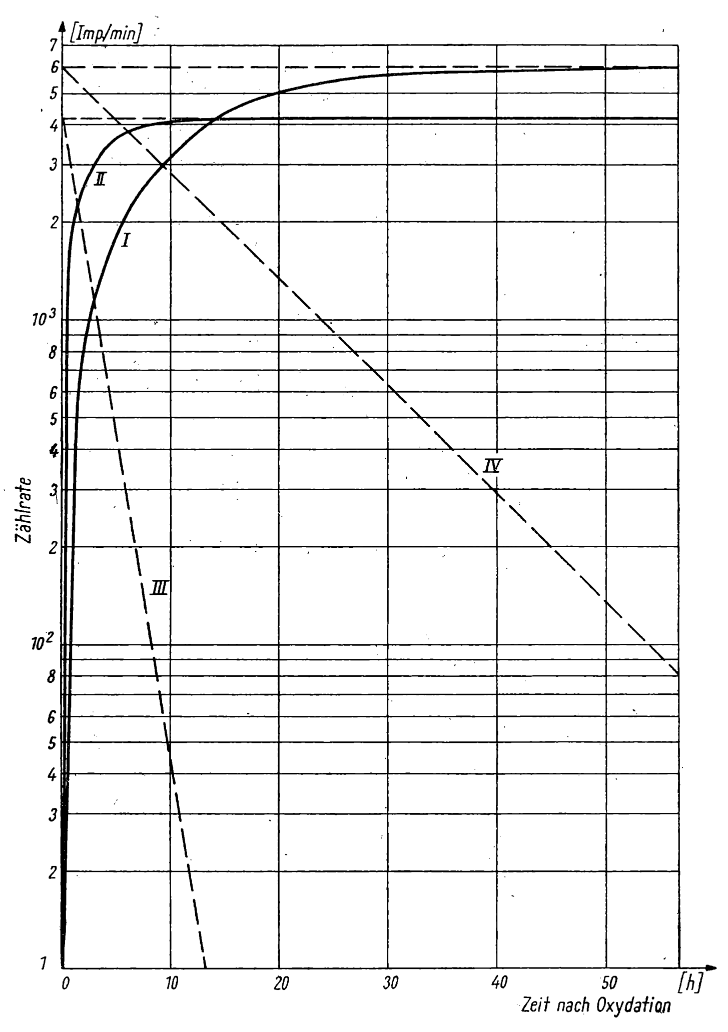


Abb. 150. Aktivitätsanstieg der in den Abb. 145 bis 149 ermittelten ^{127}Te und ^{129}Te-Aktivitäten in Abhängigkeit von der Zeit

I. Tellur-127 Anstieg
II. Tellur-129 Anstieg
III. Graphisch ermittelte Abfallskurve des Tellur-129
IV. Graphisch ermittelte Abfallskurve des Tellur-127

Literatur

[1] SEGRÉ, E., und A. C. HELMHOLZ, Rev. Mod. Phys. *21*, 271, 1949.
[2] WEIZSÄCKER, C. F., Naturwissenschaften *24*, 813, 1936.
[3] COOPER, E., Phys. Rev. *61*, 1, 1942.
[4] SEGRÉ, E., R. HALFORD und G. SEABORG, Phys. Rev. *55*, 321, 1939.
[5] WILLARD, J., J. Am. Chem. Soc. *62*, 256, 1940.
[6] DE VAULT, D., und W. LIBBY, J. Am. Chem. Soc. *63*, 3216, 1941.
[7] HAMILL, W., und J. JOUNG, J. Chem. Phys. *17*, 215, 1949.
[8] GOLDSMITH, J. G., und E. BLEULER, J. Phys. and Colloid. Chem. *54*, 717, 1950.
[9] KORSUNSKI, M. J., N. N. NIKOLAJEWSKAJA, M. A. BAK, ЖЗТФ *9*, 517, 1939.
[10] CAPRON, P. C., G. STOCKING und M. VAN MEERSCHE, Nature *157*, 806, 1946.
[11] GOLDHABER, M., und A. W. SUNGAR, Phys. Rev. *83*, 907, 1951.
[12] STARKE, K., Z. Phys. *42*, 184, 1941.
[13] SEABORG, G., G. FRIEDLÄNDER und KENNEDY, J. Am. Chem. Soc. *62*, 1309, 1940.

X. KAPITEL: ISOTOPEN-VERDÜNNUNGSANALYSE

29. GRUPPE

VERDÜNNUNGSANALYSEN MIT PHOSPHOR-32 UND NATRIUM-24

Einführung: Die Isotopenverdünnungsanalyse bietet vor allem bei der quantitativen Analyse sehr ähnlicher, schwierig zu trennender Stoffe große Vorteile. Die Durchführung einer solchen Analyse erfordert keine quantitative Abscheidung des gesuchten Stoffes, sondern nur die Isolierung einer Probe von größtmöglicher Reinheit. Es kann also auf sehr schwierige und langwierige Abscheidungsverfahren, wie etwa die fraktionierte Kristallisation usw., verzichtet werden [1], [2].

Die Methode der Analysen durch Isotopenverdünnung läßt sich in verschiedener Weise durchführen. In welcher Form das Prinzip angewandt wird, hängt weitestgehend von der Art und Zusammensetzung des Analysengemisches ab. Dabei spielt auch die Tatsache, ob der zu bestimmende Stoff radioaktiv ist oder ob es sich um inaktive Bestandteile handelt, eine Rolle. Im einfachsten Fall, bei dem eine inaktive Substanz durch Verdünnung mit einem radioaktiven Isotop erfaßt werden soll, kann die gesuchte Stoffmenge (X_1) anhand der folgenden Gleichung berechnet werden [3], [4]:

$$X_1 = \left(\frac{A_2}{A_1} - 1\right) X_2,$$

X_1 = Menge des gesuchten Stoffes in g,
X_2 = Menge des zugesetzten Stoffes in g,
A_1 = spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes,
A_2 = spezifische Aktivität des zugesetzten Stoffes.

Absolutbestimmungen der spezifischen Aktivitäten sind nicht erforderlich, da nur das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten eingeht. Die Messungen müssen lediglich unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Setzt man den radioaktiven Stoff trägerfrei (unwägbare Mengen) zu, so gilt die vereinfachte Beziehung

$$X_1 = \frac{A_2}{A_1} X_3,$$

X_3 = Menge des rein abgeschiedenen Stoffes in g.

Die spezifischen Aktivitäten können dann durch die Zählraten ersetzt werden:

$$X_1 = \frac{z_2}{z_1} X_3,$$

z_1 = Zählrate des abgeschiedenen Stoffes,
z_2 = Zählrate des zugesetzten Stoffes.

Sollen Radionuklide in Gemischen, die noch andere radioaktive Stoffe enthalten, bestimmt werden, dann kann nach der „umgekehrten Isotopenverdünnungsmethode“ gearbeitet werden. Das Verfahren ist in solchen Fällen sehr einfach und gleicht der einfachen Isotopenverdünnung. Dem Gemisch wird eine bekannte Menge des zu bestimmenden Stoffes in inaktiver Form zugesetzt und nach guter Durchmischung möglichst rein abgeschieden und radiometrisch ausgewertet. Die Stoffmenge im Analysengemisch errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$X_1 = \frac{X_2}{\left(\frac{A_3}{A_1} - 1\right)},$$

X_1 = Menge des zu bestimmenden aktiven Stoffes im Gemisch,
X_2 = Menge des zugesetzten inaktiven Stoffes,
A_1 = spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes,
A_3 = spezifische Aktivität des zu bestimmenden Stoffes im ursprünglichen Gemisch.

Die „umgekehrte Isotopenverdünnungsanalyse“ ist im Gegensatz zur „einfachen Methode“ auch für Mikrobestimmungen geeignet.

Wenn A_3 nicht bekannt ist und auch nicht berechnet werden kann, so ist die „umgekehrte Isotopenverdünnungsmethode“ nicht mehr anwendbar. So ist es z. B. unmöglich, die spezifische Aktivität des Phosphatgehaltes einer Pflanze, die teilweise mit Phosphor-32 markierten Phosphaten gedüngt wurde, zu berechnen, da von der Pflanze auch inaktives Phosphat aufgenommen wird.

In solchen Fällen kann durch Doppelbestimmungen nach der umgekehrten Verdünnungsmethode die spezifische Aktivität A_3 ermittelt werden [5], [6].

Zu aliquoten Teilen des Analysengemisches gibt man verschiedene Mengen des inaktiven Stoffes und scheidet, wie oben beschrieben, die Reinstoffe ab. Für zwei Proben ergibt sich dann:

$$X_1 = \frac{X_2}{\left(\frac{A_3}{A_1} - 1\right)},$$

$$X_1 = \frac{X_2'}{\left(\frac{A_3}{A_1'} - 1\right)},$$

A_1 = spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes (1. Bestimmung),
A_1' = spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes (2. Bestimmung),
X_2 = Menge des zugesetzten Stoffes (1. Bestimmung),
X_2' = Menge des zugesetzten Stoffes (2. Bestimmung);

$$X_1 = \frac{A_1' X_2' - A_1 X_2}{A_1 - A_1'},$$

$$A_3 = \frac{(X_2' - X_2) A_1 A_1'}{A_1' X_2' - A_1 X_2}.$$

Natürlich wird der Analysenfehler — wie bei der „einfachen Isotopenverdünnungsmethode" — bei der Bestimmung kleiner Stoffmengen sehr groß, so daß Mikrobestimmungen auf diese Weise unzweckmäßig sind.

29.1. Aufgabe

Phosphatbestimmung durch Isotopenverdünnung

29.1.1. Aufgabenstellung

Der Phosphatgehalt einer Halogenidphosphatmischung soll nach dem Prinzip der einfachen Isotopenverdünnungsanalyse quantitativ bestimmt werden.

29.1.2. Grundlagen

Die Isotopenverdünnungsanalyse wurde 1932 von HEVESY zum ersten Male zu Bleibestimmungen eingesetzt. Er versuchte unter Verwendung von RaD den Grad der elektrolytischen Bleidioxydabscheidung quantitativ zu erfassen. Im folgenden ist das Prinzip der einfachen Verdünnungsmethode kurz beschrieben:

Es sei der Cergehalt einer Ceriderdenprobe (Cer, Neodym, Samarium, Gadolinium) quantitativ zu bestimmen. Man gibt dem Stoffgemisch eine bestimmte Menge radioaktives Cer (^{144}Cer), deren spezifische Aktivität (spezifische Aktivität = Aktivität/g Substanz) und Gewichtsmenge sehr genau bekannt sind, bei. Nach vollkommener Durchmischung wird das Cer nach einem der üblichen Trennverfahren abgeschieden. Die Trennung wird so lange wiederholt, bis das Cer bzw. die Cerverbindung rein vorliegt. Dabei kommt es nicht auf die Ausbeute, sondern nur auf die Reinheit des isolierten Stoffes an. Schließlich wird die spezifische Aktivität des reinen Salzes gemessen und der Cergehalt nach einer der in der Einführung angegebenen Formeln berechnet.

Mit der Verdünnungsanalyse kann zwar die Genauigkeit, nicht aber die Empfindlichkeit analytischer Verfahren verbessert werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei der Trennung ähnlicher Stoffe oft sehr ungünstig, da zur erfolgreichen chemischen Trennung bestimmte Mindeststoffmengen erforderlich sind. Es ist theoretisch zwar möglich, sehr geringe Stoffmengen (X_1) mit einem viel größeren radioaktiven Zusatz (X_2) abzuscheiden. In solchen Fällen würde A_1 beinahe so groß wie A_2 und die Bestimmung, wie leicht einzusehen ist, sehr ungenau werden. Diese Schwierigkeiten lassen sich oft dadurch umgehen, daß ein radioaktives Reagens angewandt und nach der „umgekehrten Isotopenverdünnungsanalyse" verfahren wird. Man bildet durch Zugabe eines radioaktiven Reagens von hoher spezifischer Aktivität ein radioaktives Derivat des zu bestimmenden Stoffes. Dann wird eine bekannte Menge des Derivates in inaktiver Form zugefügt und nach guter Durchmischung die Abtrennung durchgeführt.

Zur Analyse der Phosphorsäure durch Isotopenverdünnung ist zu sagen, daß der Versuch weniger die zwingende Notwendigkeit der Phosphatbestimmung auf diesem Wege als vielmehr das Prinzip, unter Verwendung eines geeigneten Nuklids, demonstrieren soll. Gegebenenfalls können die Arbeitsbedingungen so gewählt werden, daß nur teilweise Abscheidung erfolgt bzw. andere Fällungsmittel (Molybdänsäure) eingesetzt werden.

29.1.3. Zubehör

Analysenlösung,
1 ml radioaktive Phosphatlösung (0,5 μc),
verdünnter Ammoniak (1 : 10),
Magnesiummixtur,
Phenolphthalein,
Alkohol,
Äther,
6 Bechergläser (100 ml),
1 Pipette (10 ml),
1 Pipette (1 ml),
6 Al-Schälchen,
Petrischalen,
Uhrglas,
Spatel,
1 Filtriereinrichtung,
1 Nutsche,
1 Analysenwaage,
1 Trockenschrank,
1 Ultrarotlampe,
1 komplette Meßanordnung.

29.1.4. Arbeitsanleitung

Zur Analysenlösung von genau bekanntem Volumen gibt man 1 ml radioaktive Phosphatlösung (etwa 50000 Imp./min) und mischt gut durch. Nun entnimmt man der Lösung einen aliquoten Teil (1 ml), bringt ihn auf ein Al-Meßschälchen und dampft unter einer Ultrarotlampe zur Trockne ein. — Es empfiehlt sich, die Pipette zweimal mit destilliertem Wasser nachzuspülen, um die Aktivität quantitativ auf das Meßschälchen zu bringen. — Die Probe wird gemessen und die Zählrate z_2 der gesamten Analysenmischung durch Multiplikation des ermittelten Meßwertes mit dem Volumen (ml) der Gesamtlösung berechnet. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß alle Messungen unter völlig gleichen Bedingungen durchzuführen sind. Der restlichen Lösung entnimmt man 2—3 aliquote Teile, bringt sie in 100-ml-Bechergläser und verdünnt mit Wasser auf 50—60 ml. Nun werden etwa 10 ml Magnesiummixtur ($MgCl_2$, NH_4Cl) und 2—3 Tropfen Indikatorlösung zugesetzt und vorsichtig zum Sieden erhitzt. Durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak aus einer Pipette stumpft man die sauren Lösungen so weit ab, bis eine leichte, milchige Trübung erscheint. Jetzt wird ohne weitere Ammoniakzugabe etwa 1 Minute gerührt, bis der Niederschlag kristallin wird. Nun kann bis zur schwachen Rotfärbung des Indikators vorsichtig weitergefällt werden. Man läßt etwa 15 Minuten abkühlen, filtriert das $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther. Die Niederschläge werden auf den Filtern (Fritten) trocken gesaugt und in dieser Form gewogen und gemessen. Die einzelnen Fällungen brauchen nicht quantitativ zu sein. Es ist aber darauf zu achten, daß die Niederschläge gut kristallin sind und die genau definierte Zusammensetzung $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ besitzen.

Das getrocknete Magnesiumammoniumphosphat wird sehr fein pulverisiert. Auf einer Analysenwaage wägt man je 3 Proben der Niederschläge in Al-Schälchen ein. Um Fehler durch Selbstabsorption zu vermeiden, dürfen höchstens 120 mg/Schälchen ($\sim$30 mg/cm^2) eingewogen werden. Für gleichmäßige Verteilung der Substanz über das ganze Schälchen ist Sorge zu tragen. Alle Meßschälchen mit aktiven Substanzen sind wegen der Verstäubungsgefahr nur in geschlossenen Glasgefäßen (Petrischalen usw.) zu transportieren.

Um Meßfehler, die durch geringfügige Lageveränderungen der Präparate entstehen können, auszuschalten, bringe man die Meßschälchen nicht zu nahe an das Zählrohrfenster. Ein Abstand von 3—4 cm hat sich als günstig erwiesen. Nun werden die Zählraten (z_1) der einzelnen Proben bestimmt, und der Phosphatgehalt der Mischung wird berechnet:

$$1\,\text{mg}\ MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O \text{ enthält } 0{,}388\,\text{mg}\ PO_4.$$

29.1.5. Beispiel

Von 10 ml einer Analysenlösung, die $\sim 1\,\mu c$ trägerfreien Phosphor-32 enthielt, wurde 1 ml eingedampft und die Zählrate bestimmt:

$$z = 5483 \text{ Imp./min.}$$

Die Zählrate der Gesamtlösung beträgt:

$$z_2 = 10 \cdot 5483 = 54830 \text{ Imp./min.}$$

Die übrige Lösung wurde in drei gleiche Teile geteilt, und die Fällungen wurden nach der gegebenen Vorschrift durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

Die Zählraten der Lösungen 1—3 (je 3 ml) betragen:

$$z = 16449 \text{ Imp./min.}$$

Tabelle 29: Phosphatbestimmung nach der einfachen Isotopenverdünnungsmethode

Proben		Eingewogenes $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ (mg)	Zählrate (z_1) (Imp./min)	Gesamter $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$-Gehalt (mg)	Gesamter PO_4^{3-}-Gehalt (mg)
1. Lösung	1)	80,5	4279	309,6	120,1
	2)	69,2	3827	309,4	120,05
2. Lösung	1)	110,0	5842	309,9	120,6
	2)	92,5	4879	310,9	121,0
3. Lösung	1)	58,3	3086	311,5	121,5
	2)	108,5	5821	306,5	119,0

Im Mittel wurden 120,4 mg PO_4^{3-} gefunden. Danach betrug der Gesamtphosphatgehalt der Lösung 401,3 mg. Die vorgelegte Analysenlösung enthielt 400 mg PO_4^{3-}/10 ml.

Anmerkung: Sollen die Meßschälchen wieder verwendet werden, so werden sie mit verdünnter HCl (bis zur Wasserstoffentwicklung) gereinigt und mit Citronensäurelösung und Wasser nachgespült (Nullwert prüfen!).

29.2. Aufgabe

Phosphatbestimmung durch doppelte Isotopenverdünnung

29.2.1. Aufgabenstellung

Bestimmung des Phosphatgehaltes einer Lösung, in der neben Phosphor-32 markierter Phosphorsäure noch unbekannte Mengen inaktiven Phosphats vorhanden sind. Es sind die spezifische Aktivität des Phosphats sowie der Gesamtphosphatgehalt in der Analysenlösung zu ermitteln. Die Analyse ist durch Doppelbestimmung nach der umgekehrten Isotopenverdünnungsmethode durchzuführen.

29.2.2. Grundlagen

An anderer Stelle (Einführung) wurde schon erwähnt, daß sich die umgekehrte Isotopenverdünnungsanalyse nur dann zur Bestimmung von Radionukliden (bzw. markierter Stoffe) in Gemischen eignet, wenn die spezifische Aktivität bekannt oder auf irgendeinem Wege zu ermitteln ist. Es gibt eine ganze Reihe von Systemen, bei denen die spezifische Aktivität nicht bekannt ist oder abgeleitet werden kann. Ein typisches Beispiel dafür ist die Bleibestimmung in Mineralien. Blei enthält radioaktives Blei, dessen Gehalt nicht konstant ist, sondern vom Alter, Fundort usw. des Minerals abhängt. Die spezifische Aktivität ist also weder bekannt noch zu berechnen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Phosphorbestimmung in Bodenproben, denen aktiver Phosphor zugefügt wurde (z. B. Dünger usw.). Bei der P-Bestimmung in biologischem Material liegen die Verhältnisse ähnlich. Werden z. B. die Pflanzen mit markiertem Dünger behandelt, so wird neben der aktiven auch inaktive Phosphorsäure aus dem Boden aufgenommen. In solchen Fällen kann — wenn die Konzentration des zu analysierenden Stoffes nicht zu gering ist — die „doppelte Isotopenverdünnung" angewandt werden.

29.2.3. Zubehör

Analysenlösung (^{32}P-markiertes Phosphat),
inaktive Phosphatlösung (mit bekanntem PO_4^{3-}-Gehalt),
Magnesiummixtur,
verdünnter Ammoniak 1 : 10),
Phenolphthalein,
Alkohol,

Äther,
2 Bechergläser (100 ml),
1 Pipette (10 ml),
1 Pipette (5 ml),
2 Al-Schälchen,
Petrischale,
Spatel,
1 komplette Filtriereinrichtung,
1 Analysenwaage,
1 komplette Meßanordnung.

29.2.4. Arbeitsanleitung

In zwei 100-ml-Bechergläser bringt man je 5 ml der Analysenlösung. Nachdem man 5 ml der inaktiven Lösung in das erste und 10 ml der gleichen Lösung in das zweite Glas gegeben hat, wird auf etwa 50—70 ml aufgefüllt, Magnesiummixtur zugegeben und mit verdünntem Ammoniak, wie in Versuch 29.1. näher beschrieben, gefällt und getrocknet. Von den pulverisierten, lufttrockenen $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$-Niederschlägen wägt man 100 mg ein und bestimmt die Zählraten unter gleichen Geometrieverhältnissen. Anhand der bekannten inaktiven Zusätze und der erhaltenen Zählraten können X_1 und A_3 [Gleichungen Seite 349] berechnet werden. Für die spezifischen Aktivitäten A_1 bzw. A_1' können die Zählraten z_1 und z_1' eingesetzt werden. Bei der Berechnung kann man sich entweder auf PO_4^{3-} oder $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ beziehen.

Einem Milligramm $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ entsprechen 0,388 mg PO_4^{3-}.

A_3 läßt sich nur ermitteln, wenn ein Vergleichspräparat, dessen spezifische Aktivität genau bekannt ist, vergleichsweise mit gemessen wird!

29.2.5. Beispiel

Tabelle 30: Meßergebnis

Proben	Zugesetztes Phosphat inaktiv (mg)	Zählraten (100 mg $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$) (Imp./min)
1. Aliquot	50	9872
2. Aliquot	30	11392

X_1 wird berechnet nach:

$$X_1 = \frac{A_1' X_2' - A_1 X_1}{A_1 - A_1'}.$$

Setzt man die Zählraten ein, so erhält man für:

$$X_1 = \frac{z_1' X_2' - z_1 X_2}{z_1 - z_1'} = \frac{11392 \cdot 30 - 9872 \cdot 50}{9872 - 11392} = \frac{151990}{1520} = \underline{\underline{100\,\text{mg}\,PO_4^{3-}}}.$$

Zur Berechnung von A_3 müssen die spezifischen Aktivitäten A_1 und A_1' bestimmt werden. Das kann in der Weise geschehen, daß einer Lösung mit unbekanntem Phosphatgehalt eine bekannte, trägerfreie $^{32}PO_4^{3-}$-Aktivität zugesetzt und eine $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$-Fällung durchgeführt wird. Man ermittelt das Gesamtgewicht des Niederschlages, wägt 100 mg davon ein und bestimmt die Zählrate.

Von 320 mg Gesamtsubstanzmenge, die 1 μc Phosphor-32 enthielt, zählten wir

$$\text{je } 100\,\text{mg} = 11\,482\ \text{Imp./min.}$$

Unter den gegebenen Bedingungen entsprechen

$$11482\ \text{Imp./min} = 0{,}312\,\mu\text{c}/100\,\text{mg}\ MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O.$$

Gemessen wurden:

$$z_1 = 9872\ \text{Imp./min} \cdot 100\,\text{mg}; \quad A_1 = 0{,}27\,\mu\text{c}/100\,\text{mg}\ MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O,$$

$$z_1' = 11\,392\ \text{Imp./min} \cdot 100\,\text{mg}; \quad A_1' = 0{,}31\,\mu\text{c}/100\,\text{mg}\ MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O,$$

$$A_3 = \frac{(X_2' - X_2)\,A_1\,A_1'}{A_1'\,X_2' - A_1\,X_2},$$

$$A_3 = \frac{(30-50)\,0{,}27 \cdot 0{,}31}{(0{,}31 \cdot 30) - (0{,}27 \cdot 50)} = \frac{1{,}674}{4{,}2} = 0{,}399\,\mu\text{c}/100\,\text{mg}\ \ MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$$

$$= \underline{1{,}027\,\mu\text{c}/100\,\text{mg}\ PO_4^{3-}}.$$

29.3. Aufgabe

Natriumbestimmung in Kaliumsalzen nach der Verdünnungsmethode

29.3.1. Aufgabenstellung

Bestimmung des Natriumgehaltes einer Lösung, die einen Überschuß an Kalium und Cäsium enthält, nach der einfachen Isotopenverdünnungsmethode.

29.3.2. Grundlagen

Obwohl eine Vielzahl von Methoden zur Trennung der Alkalien aus der Literatur bekannt ist, stellt die quantitative Trennung solcher Gemische auch heute noch ein Problem dar. Schwierig gestalten sich die Verhältnisse dann, wenn nur wenig Substanz zur Verfügung steht, oder wenn sehr geringe Mengen des einen Stoffes neben einer großen Substanzmenge des anderen im Analysengemisch vorhanden sind. Während im ersten Fall an sich heute keine allzugroßen Schwierigkeiten mehr auftreten, sind die Verhältnisse bei extremer Mengenzusammensetzung durchaus problematisch. Das kann so weit gehen, daß viele Fällungsreaktionen ungenau werden und nicht mehr brauchbar

sind, abgesehen von der Tatsache, daß die bekanntesten Fällungsmethoden wie die Trennung über die Perchlorate und Chloroplatinate z. B. keine absolute Trennung ermöglichen [7].

Mittels der Isotopenverdünnung läßt sich die Genauigkeit der Analyse bei extremer Stoffzusammensetzung erhöhen. Der Arbeitsaufwand wird geringer, so daß diese Methode sehr vorteilhaft als Schnellmethode besonders bei Serienanalysen eingesetzt werden kann.

29.3.3. Zubehör

^{22}Na(^{24}Na)-Lösung,
Analysenlösung (K-, Cs-, Na-Gemisch),
Perchlorsäure (20%ig),
Essigester,
2 Bechergläser (200 ml)
2 Bechergläser (50 ml)
Filtriereinrichtung,
5 Al-Meßschälchen,
1 Kochplatte,
Glasstäbe,
1 komplette Meßanordnung.

29.3.4. Arbeitsanleitung

Das natriumhaltige Kalisalz (bzw. die Lösung) wird mit etwa 1 μc trägerfreiem ^{22}Na(^{24}Na) in Lösung gemischt und mit einem Überschuß 20%iger $HClO_4$ zur Trockne eingedampft. Man erwärmt kurz bis auf 320° C, um die letzten $HClO_4$-Reste zu entfernen, läßt erkalten und extrahiert $NaClO_4$ mit etwa 10 ml Essigester. Nachdem vom Niederschlag abfiltriert ist, wird ein Teil des Essigesters auf ein gewogenes Al-Schälchen gebracht und eingedampft. Das Schälchen mit $NaClO_4$ erwärmt man 10 Minuten lang auf 350° C. Das erkaltete Schälchen wird gewogen und die Aktivität des $NaClO_4$-Niederschlages gemessen. Es ist darauf zu achten, daß $NaClO_4$ sehr hygroskopisch ist und nicht frei an der Luft liegen darf! Die Aktivitätsmessungen können entweder als β- oder γ-Strahlmessungen durchgeführt werden. Sind aktive Schwefel- oder Phosphatverunreinigungen, die durch Nebenprozesse aus Chlor entstehen, anwesend, so empfiehlt es sich, die radiometrische Auswertung durch γ-Messungen durchzuführen. Um Selbstabsorptionsfehler zu vermeiden, sollen zur Messung nicht mehr als 15 mg $NaClO_4/cm^2$ eingewogen werden. Man führe Parallelbestimmungen durch. Durch Eindampfen einer bestimmten Aktivität (dasselbe Volumen, wie es den Analysengemischen zugegeben wurde) auf einem Al-Schälchen ist eine Vergleichsprobe herzustellen.

Zu den Bestimmungen soll so viel Analysensubstanz verwendet werden, daß mindestens 5 mg Na je Probe vorliegen.

29.3.5. Beispiel

Unter Verwendung von $^{24}Na(^{24}Na_2CO_3)$ wurden einige Na-K-Gemische mit wechselndem K-Gehalt nach der einfachen Verdünnungsmethode analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 31 zusammengestellt.

Tabelle 31: Natriumbestimmung durch Isotopenverdünnungsanalyse

Analysensubstanz mg KCl	Analysensubstanz mg NaCl	mg Na vorgelegen	mg $NaClO_4$ Einwaage	Zählrate $NaClO_4$ (Imp./min)	Zählrate Vgl. P. (Imp./min)	mg $NaClO_4$ gesamt	mg Na (gesamt) gefunden
74,6	117	46	41,8	1746	8822	243	45,7
223,8	117	46	44,6	1734	9503	245	46,0
1000,0	117	46	83,8	3248	9536	246	46,1

Die radiometrische Auswertung erfolgte durch β-Strahlmessungen mit einem Glockenzählrohr mit dünnem Fenster.

29.4. Aufgabe

Radiometrische Volumenbestimmung

29.4.1. Aufgabenstellung

29.4.1.1. Um die Funktion eines Flüssigkeitszählrohres und die durch Volumenänderung bedingten Meßfehler kennenzulernen, soll die *Zählrate* in Abhängigkeit von der Einfüllhöhe des Zählrohres ermittelt werden. Man stelle die Ergebnisse graphisch dar (Abszisse = Füllhöhe [ml]; Ordinate = Zählrate).

29.4.1.2. Es soll das Volumen einer gegebenen Wassermenge radiometrisch bestimmt werden. Dazu wird eine bekannte ^{32}P-Aktivität der Flüssigkeit beigemischt und ein bestimmtes Teilvolumen in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen.

29.4.2. Grundlagen

Oft ist es von Interesse, die Ausdehnung und das Flüssigkeitsvolumen schwer zugänglicher Gewässer, wie sie etwa in unterirdischen Kanälen vorliegen, zu bestimmen. Durch radioaktive Zusätze sind solche Volumen mit großer Genauigkeit zu ermitteln. Die Methode hat außerdem den Vorteil, daß chemische Veränderungen — wie sie beispielsweise durch Kleinlebewesen bei Untersuchungen mit Farbstoffen in Abwässern hervorgerufen werden — nicht stören. Bei Verwendung genügend großer Aktivitäten kann die Messung mittels Tauchzählrohren im Gesamtvolumen erfolgen [9].

Besonders in der Medizin haben Volumenbestimmungen mit Radionukliden bei Blutvolumen- und Totalkörperwasserbestimmungen große Bedeutung erlangt. Die übliche Methode zur Bestimmung des Blutvolumens besteht in der Injektion einer Substanz (meist eines Farbstoffes) in den Kreislauf. Nach völliger Durchmischung wird eine Blutprobe entnommen, die Verdünnung der injizierten Substanz bestimmt und das Plasmavolumen berechnet. Die Farbstoffe zeigen eine Reihe Nachteile, da sie alle mehr oder weniger stark aus den Blutgefäßen in das Gewebe übertreten. Dadurch erhält man einen zu großen Verdünnungsfaktor, und es wird ein viel zu großes Plasmavolumen berechnet. Aus diesen Gründen ist man dazu übergegangen, die Volumenbestimmung mit radioaktiv indizierten Blutbestandteilen, die solche Effekte nicht zeigen, durchzuführen [8], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17].

Das Totalkörperwasser kann analog dem Plasmavolumen oder dem extrazellulären Volumen aus der Verdünnung eines injizierten Stoffes ermittelt werden. Zu diesem Zweck kann Antipyrin oder N-Acetyl-4-aminoantipyrin verwendet werden [18], [19], [20]. Die Genauigkeit der Methode wird aber auch hier durch metabolischen Abbau, Bindung des Antipyrins an Plasmaproteine und der analytischen Erfassungsgrenze des Antipyrins stark herabgesetzt. Als ideales Verdünnungsmittel für solche Körperwasserbestimmungen hat sich tritiummarkiertes Wasser (^3H_2O) erwiesen [21], [22], [23].

Zur erfolgreichen Durchführung von radiometrischen Volumenbestimmungen sind bestimmte Voraussetzungen nötig:

a) Das Radionuklid muß in der betreffenden Flüssigkeit sehr gut löslich sein.
b) Vor der Probenentnahme muß restlose Durchmischung erfolgt sein.
c) Es muß eine lineare Beziehung zwischen der Aktivität und der Größe des Flüssigkeitsvolumens bestehen.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so kann das unbekannte Volumen — unter Anwendung einfacher Gleichungen — nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse berechnet werden.

Mischt man eine Lösung mit dem Volumen V_1 und der spezifischen Aktivität A_1 mit dem Volumen V_x einer Flüssigkeit, so erhält man eine Lösung mit der spezifischen Aktivität A_x. Dann gilt die Gleichung:

$$V_1 A_1 = (V_1 + V_x)\, A_x .$$

Daraus läßt sich das unbekannte Volumen V_x berechnen:

$$V_x = V_1 \left(\frac{A_1}{A_x} - 1\right).$$

In den meisten Fällen ist $V_x \gg V_1$ und $A_1 \gg A_x$, so daß eine vereinfachte Beziehung angewandt werden kann:

$$V_x = V_1 \left(\frac{A_1}{A_x}\right).$$

Sind die spezifischen Aktivitäten nicht bekannt, so lassen sich auch die Zählraten zur Bestimmung von V_x verwenden:

$$\boxed{V_x = V_1 \left(\frac{z_1}{z_x}\right),}$$

z_1 = Zählrate des Volumens V_1 (15 ml),
z_x = Zählrate eines aliquoten Teiles des Volumens V_x (15 ml).

29.4.3. Zubehör

1 Flüssigkeitszählrohr,
1 Pipette (15 ml),
1 Pipette (1 ml),
1 ml aktive Phosphatlösung,
Gefäß mit unbekanntem Flüssigkeitsvolumen,
2 Bechergläser (25 ml),
Zellstoff,
1 komplette Meßanordnung.

29.4.4. Arbeitsanleitung

29.4.4.1. Abhängigkeit der Zählrate von der Einfüllhöhe eines Flüssigkeitszählrohres:

a) Messung mit konstanter Aktivität

In ein Flüssigkeitszählrohr, dessen Nullwert sehr genau gemessen ist, bringt man 1 ml destilliertes Wasser und 1 ml einer aktiven Phosphatlösung und mißt die Zählrate (Meßdauer etwa 10 Minuten). Nun wird mit einer Pipette 1 ml destilliertes Wasser zugegeben und die Zählrate erneut ermittelt. Dieser Arbeitsgang wird so lange wiederholt, bis die größte Füllhöhe (15 bis 16 ml) erreicht ist. Die erhaltenen Meßwerte werden gegen die Füllhöhe (hier zweckmäßig in ml ausgedrückt) aufgetragen.

b) Messung mit konstanter spez. Aktivität (μc/ml)

Von einer Phosphatlösung werden 1, 2, 3 usw. ml in ein Flüssigkeitszählrohr gebracht und die Zählraten ermittelt. Man stelle ebenfalls die Meßwerte gegen Füllhöhe (ml) graphisch dar.

In welchem Bereich ist die Volumenabhängigkeit der Zählrate am geringsten? Man vergleiche die Ergebnisse beider Meßreihen.

Was läßt sich daraus folgern?

29.4.4.2. Radiometrische Volumenbestimmung: Nach sorgfältiger Reinigung des Flüssigkeitszählrohres werden etwa 15 ml destilliertes Wasser eingefüllt, und der Nullwert wird bestimmt. (Vor jeder Messung ist das Zählrohr außen mit Zellstoff von jeglichen Flüssigkeitsresten zu befreien.) Man füllt 15 ml einer radioaktiven Phosphatlösung in das Zählrohr und bestimmt die Zählrate dieser Lösung. Nun gibt man die Zählrohrfüllung

zur unbekannten Lösung und mischt gut durch. (Zählrohr gut ausspülen!) Nachdem der Nullwert wieder kontrolliert ist, werden dem zu bestimmenden Flüssigkeitsvolumen 15 ml entnommen und ihre Aktivität wird gemessen. Schließlich berechnet man das unbekannte Flüssigkeitsvolumen nach der Formel für V_x S. 359.

29.4.5. Beispiel

29.4.5.1. Die Bestimmung der Zählraten in Abhängigkeit von den Einfüllhöhen brachte folgende Ergebnisse:

Tabelle 32: Abhängigkeit der Zählrate von der Einfüllhöhe

bei konst. Akt.		bei konst. spez. Akt.	
Füllhöhe (ml)	Zählrate (Imp./min)	Füllhöhe (ml)	Zählrate (Imp./min)
2	5030	2	1401
3	6016	3	2930
4	6708	4	4609
5	7495	5	6309
6	7839	6	8051
7	7989	7	9533
8	7979	8	11052
9	7972	9	12501
10	7651	10	13351
11	7028	11	13667
12	6520	12	13682
13	5948	13	13674
		14	13692
		15	13647

In der Abb. 151 sind die Werte graphisch (Ordinate = Zählrate, Abszisse = ml Flüssigkeitsvolumen) dargestellt, Kurve I: Meßergebnisse mit konstanter Aktivität, Kurve II: Meßergebnisse mit konstanter spezifischer Aktivität.

29.4.5.2. Ergebnis der Volumenbestimmung: Aktivität des Volumens V_1 (15 ml): 12321 Imp./min., Aktivität eines Aliquots des Analysenvolumens V_x (15 ml): 8219 Imp./min,

$$V_x = 15 \frac{12321}{822} = \underline{225\,\text{ml}}.$$

(Vorgelegt waren 226 ml.)

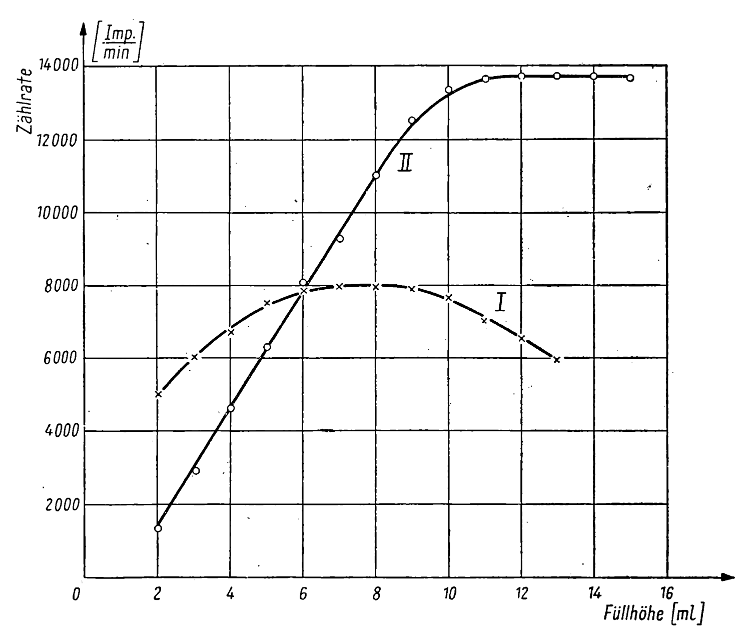


Abb. 151. Phosphor-32-Empfindlichkeit eines Flüssigkeitszählrohrs in Abhängigkeit von der Einfüllhöhe

Literatur

[1] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Die Technische Anwendung der Radioaktivität, Berlin–München, 1956.
[2] HECHT, F., und M. K. ZACHERL, Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II, Wien 1955.
[3] GEST, H., M. D. KAMEN und J. R. REINER, Arch. Biochemistry *12*, 273, 1947.
[4] KAMEN, M. D., Radioaktive Tracers in Biology, New York 1951.
[5] BLOCH, K., und H. S. ANKER, Science *107*, 228, 1948.
[6] BEERENBOM, M., H. SOBER und J. WHITE, Arch. Biochemistry *29*, 369, 1950.
[7] KOCH, H. (unveröffentlicht).
[8] KELLY, F. J., D. H. SIMONSON und R. ELMAN, J. Clin. Invest. *27*, 795, 1948.
[9] SCHWIEGK, H., Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953.
[10] REID, A. F., und M. K. ORR, J. Clin. Invest. *29*, 313, 1950.
[11] ARMIN, J. R., T. GRANT, H. PELS und E. B. REEVE, J. Physiol. *116*, 59, 1952.
[12] FABIAN, L., und B. J. SWEET, J. Chem. Educ. *30*, 63, 1953.
[13] BARNES, P. W.,H., J. F. LONTIT und E. B. REEVE, Clin. Sci. *7*, 135, 155, 1948.
[14] CHAPIN, M. A., und J. F. ROSS, Amer. J. Physiol. *137*, 447, 1942.
[15] GIBSON, J. G., W. C. PEACOCK, A. M. SELIGMAN und T. SACK, J. Clin. Invest. *25*, 838, 1946.
[16] COURTICE, F. C., und R. W. GUNTON, J. Physiol. *108*, 405, 1949.
[17] NACHMAN, H. M. J., G. WATSON und E. J. EVANS, J. Clin. Invest. *29*, 258, 1950.
[18] SOBERMAN, R., u. a., J. Biol. Chem. *179*, 31 (1949).
[19] BERGER, E. Y., u. a., Federat. Proc. *9*, 11, 1950.
[20] BRODIE, B. B., Measurement of Total Body Water in M. B. Visscher: Methods of Medical Research, Bd. 4, Chicago 1951.
[21] PACE, N., L. KLINE, H. SCHACHMANN und M. HARFENIST, J. Biol. Chem. *168*, 459, 1947.
[22] SCHLOERB, P. R., u. a., J. Clin. Invest. *29*, 1296, 1950.
[23] STEELE, J. M., N. BULL, Acad. Med. *27*, 679, 1951.

XI. KAPITEL: ANALYSE MIT RADIOAKTIVEN REAGENZIEN

30. GRUPPE

RADIOMETRISCHE ANALYSE

Einführung: Die quantitative Bestimmung verschiedener Stoffe macht häufig Schwierigkeiten, besonders wenn diese in sehr geringen Mengen vorhanden sind oder die Trennung durch Begleitstoffe erschwert wird. Das kann daran liegen, daß so geringe Mengen nur ungenau erfaßbar sind oder kein eindeutiger Nachweis möglich ist [1]. Man hat zur Analyse solcher Stoffe die hohe Empfindlichkeit des radioaktiven Nachweises ausgenutzt und Bestimmungsmethoden unter Anwendung von radioaktiven Reagenzien ausgearbeitet [2], [3], [4]. Die Analysen lassen sich auf verschiedenen Wegen durchführen. Im einfachsten Falle wird ein radioaktives Reagens verwendet, das mit dem zu bestimmenden Stoff einen schwerlöslichen Niederschlag bildet. Thallium kann mit Jod-131 als TlJ gefällt und radiometrisch ausgewertet werden [5]. Hat man kein Nuklid zur Bildung eines schwerlöslichen Salzes zur Verfügung, so kann die Analyse auf bestimmten Umwegen erfolgen. ISHIBASHI und KISHI haben Kalzium und Lithium dadurch bestimmt, daß sie mit Phosphorsäure fällten, die Phosphate lösten und die freigesetzte Phosphorsäure mit Radioblei bestimmten [6]. (Zu dieser Zeit hatte man noch keinen Phosphor-32 zur Verfügung.)

Ähnliche Bestimmungen lassen sich durch Mitfällung eines Radionuklids durchführen. Dazu ist jedoch erforderlich, daß die Verteilungskoeffizienten bekannt sind und alle Fällungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Anhand der mitgefällten Aktivität läßt sich die Menge des Niederschlages bestimmen. EHRENBERG [4] hat diese Arbeitsweise zur Bestimmung von Oxalsäure mit $CaCl_2$, dem Thorium-B zugesetzt war, verwandt.

Andererseits besteht die Möglichkeit, bei sehr geringen Substanzmengen inaktive Träger in gewünschter Menge zuzusetzen und die Reinabscheidung nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse vorzunehmen. Auch Titrationen lassen sich mittels radioaktiver Stoffe durchführen. Hier ist allerdings erforderlich, daß die sich bildenden Niederschläge gut kristallisieren und sich schnell absetzen.

30.1. Aufgabe

Radiometrische Thalliumbestimmung

30.1.1. Aufgabenstellung

Es soll der Thalliumgehalt von zwei verschiedenen Analysenlösungen durch Fällung mit radioaktivem $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ und nachfolgender Aktivitätsmessung quantitativ bestimmt werden. Die Auswertung erfolgt durch Vergleichsmessung einer Probe mit bekanntem Thalliumgehalt.

30.1.2. Grundlagen

Die Thalliumbestimmung wird nach einer Analysenmethode mit radioaktiven Reagenzien vorgenommen. Diese Methode erlaubt es, hochempfindliche Mikrobestimmungen besonders bei komplizierten Molekülen durchzuführen. Darüber hinaus ist man in der Lage, auch solche Elemente radiometrisch zu bestimmen, von denen keine geeigneten Radionuklide zur Verfügung stehen. Für quantitative Bestimmungen mit Hilfe radioaktiver Reagenzien ist es erforderlich, daß die Reaktion praktisch vollkommen nach der gewünschten Seite verläuft und die stöchiometrischen Verhältnisse bekannt sind. In den meisten Fällen wird man mit Vergleichsproben arbeiten, so daß die Kenntnis der spezifischen Aktivitäten nicht erforderlich ist. Zur Umsatzbestimmung muß sich das Reaktionsprodukt leicht von den Ausgangsstoffen abtrennen lassen. Das geschieht am besten, wenn die Reaktionsprodukte als schwerlösliche Verbindungen ausfallen. Solche Reaktionen erfolgen nach dem Schema

$$A + B \rightarrow C.$$

Der zu bestimmende Stoff A wird mit einem Überschuß des radioaktiv markierten Stoffes B, dessen Gesamtaktivität bekannt ist, umgesetzt. Man kann den Niederschlag C abfiltrieren und direkt zur Messung bringen. Andererseits kann aber auch das Filtrat, in dem sich der nicht umgesetzte Teil des Stoffes B befindet, gemessen und anhand der Umsatzverhältnisse die Stoffmenge A berechnet werden.

Im vorliegenden Versuch sollen Mikromengen Thallium (0,2—3 mg) durch radioaktiv indiziertes $[(Co(NH_3)_6]$ als $[Co(NH_3)_6]\,TlCl_6$ gefällt und radiometrisch bestimmt werden. Solche Untersuchungen gewinnen heute immer mehr an Bedeutung, da Thallium ähnliche toxische Wirkungen wie Arsen zeigt und quantitative Mikrobestimmungen von hohem Interesse sind [7], [8], [9].

30.1.3. Zubehör

1 WITTscher Topf,
2 Fritten mit Aufsatz,
3 Bechergläser (25 ml),
2 Bechergläser (250 ml),

2 Glasstäbe,
1 Kochplatte,
Filter (hart),
NH_4Cl-Lösung (1 %ig),
$KClO_3$-Lösung,
3 %iges Wasserstoffperoxyd,
Eisessig,
Hexaminkobalttrichloridlösung (aktiv),
verdünnte Salzsäure,
1 Ultrarotlampe,
1 komplette Meßanordnung.

30.1.4. Arbeitsanleitung

Zu den beiden Analysenlösungen und der Vergleichslösung werden je 1 ml 1 %ige NH_4Cl-Lösung, 1 Tropfen verdünnte Salzsäure (1 : 1) und 10 Tropfen Kaliumchloratlösung gegeben. Die Lösungen werden mindestens 20 Minuten auf einer Kochplatte im Sieden gehalten. Dabei wird das Thallium durch das Chlorat von der einwertigen zur dreiwertigen Stufe oxydiert. Es ist darauf zu achten, daß die Oxydation vollständig ist, da sonst falsche Analysenwerte erhalten werden!

Oxydationsvorgang:

$$3\,Tl^+ + ClO_3^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,Tl^{3+} + Cl^- + 3\,H_2O.$$

Bei Ende der Oxydation soll das Flüssigkeitsvolumen etwa 1 ml, jedoch höchstens 1,5 ml betragen. Man läßt die Lösungen abkühlen und stellt die Bechergläser in eine mit Papier ausgelegte V2A-Schale. Nun gibt man unter dem Abzug tropfenweise die aktive $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung zu, bis die Lösung eine ganz schwach orangerote Färbung bekommt. Nachdem sich der Niederschlag gebildet hat, läßt man ihn etwa 1 Stunde stehen.

Fällungsvorgang:

$$[Co(NH_3)_6]\,Cl_3 + TlCl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]\,TlCl_6.$$

In der Zwischenzeit wird die Filtriereinrichtung vorbereitet. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3—4 mal mit HCl gewaschen. Filter und Filteraufsatz werden in das Becherglas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, gebracht, mit 3 %igem Wasserstoffperoxyd und wenigen Tropfen Eisessig übergossen. Man erwärmt kurz, bis sich alles gelöst hat. Nachdem Filter, Aufsatz usw. gut mit destilliertem Wasser abgespült worden sind, dampft man die Lösung im Becherglas auf 2 ml ein. Dieser Rest wird in eine Al-Schale mit hohem Rand gespült und zur Trockne unter einer Ultrarotlampe eingedampft. Man bringt die Schälchen zur Messung und berechnet den Tl-Gehalt der Analysenlösung.

30.1.5. Beispiel

Nach der gegebenen Arbeitsvorschrift wurde der Thalliumgehalt verschiedener Analysenproben durch Vergleich mit einer Lösung mit bekanntem Thalliumgehalt ermittelt. Die Messungen erfolgten mit einem Glockenzählrohr (Fensterdicke 2,27 mg/cm²). Tabelle 33 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 33: Thalliumbestimmung mit Kobalthexamintrichlorid

Lösungen	Zählrate des $[Co(NH_3)_3]TlC_6$ (Imp./min)	Thalliumgehalt X (gef.) (mg)	Thallium (vorgelegt) (mg)	Fehler (%)
Vergleichsprobe	6884	—	3,6	—
1	8379	4,39	4,5	2,4
2	3418	1,787	1,8	0,7
3	10521	5,5	5,4	1,8
4	8342	4,26	4,4	3,2

Der Thalliumgehalt X wurde wie folgt berechnet:

$$X_{(mg)} = \frac{z_{Analyse}}{z_{Vergleichsprobe}} \cdot 3{,}6 .$$

30.2. Aufgabe

Bariumbestimmung mit Schwefel-35 markierter Schwefelsäure

30.2.1. Aufgabenstellung

Der Bariumgehalt einer Lösung ist durch Fällung mit Schwefel-35 haltiger Schwefelsäure zu bestimmen. Die radiometrische Auswertung erfolgt mittels einer Vergleichslösung mit bekanntem Bariumgehalt.

30.2.2. Grundlagen

Sehr geringe Bariummengen, z. B. in biologischen Materialien, lassen sich vorteilhaft unter Verwendung radioaktiv markierter Reagenzien bestimmen. Im Falle der Fällung mit $^{35}SO_4^{2-}$ sind allerdings hinsichtlich der Präparateherstellung und der Meßtechnik einige Faktoren zu berücksichtigen. Zunächst muß, infolge der sehr geringen β-Maximalenergie des ^{35}S von 0,17 MeV, den Selbstabsorptionserscheinungen (vgl. Aufgabe 4.5.) besondere Beachtung geschenkt werden. Bis zu 10 mg/cm² $BaSO_4$ ist die Selbstabsorption [10] vernachlässigbar gering, so daß man nur Schichtdicken unterhalb dieser Grenze

zu reproduzierbaren Messungen einsetzen darf. Man muß bei solchen Messungen dafür sorgen, daß die Substanz sehr gleichmäßig verteilt ist und eine einheitliche Schichtdicke und glatte Oberfläche besitzt. Deshalb ist es notwendig, die Fällung in Gefäßen durchzuführen, in denen auch die Messung durchgeführt werden kann (Abb. 152).

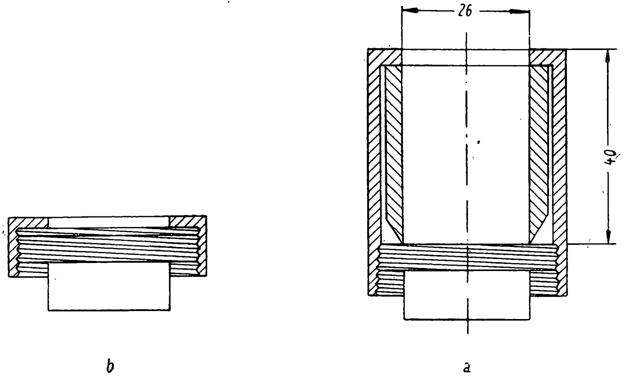


Abb. 152. Flüssigkeitsdichtes Metallgefäß (V2A) zur Erzeugung und Messung gleichmäßiger Niederschläge

a) Anordnung zur Herstellung der Meßprobe
b) Anordnung zur Messung des Niederschlags

30.2.3. Zubehör

Analysenlösung,
0,1 n radioaktiv markierte H_2SO_4,
Alkohol,
Äther,
Fortunapipetten,
Fällungsgefäß,
Zentrifuge,
1 komplette Meßanordnung.

30.2.4. Arbeitsanleitung

Die bariumhaltige Lösung (5 ml) erwärmt man im V2A- oder Messinggefäß (Abb. 152) auf etwa 80° C. Mit einem geringen Überschuß H_2SO_4 fällt man unter Rühren $BaSO_4$ aus. Der Niederschlag bleibt $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abgesaugt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Man zentrifugiert und zieht die überstehende Lösung ab. Mit 5 ml Alkohol und 5 ml Äther wird wie oben gewaschen und bei 110° C kurz getrocknet. Zur Messung wird der zylindrische Teil des Metallgefäßes durch einen Ring ersetzt und in dieser Form unter ein dünnwandiges Glockenzählrohr oder in einen Gasdurchflußzähler gebracht.

30.2.5. Beispiel

Die Reproduzierbarkeit der Bariumbestimmung auf diesem Wege wurde untersucht. Fällung erfolgte immer aus 10 ml Lösungsvolumen (Tabelle 34).

Tabelle 34: Ergebnisse der Bariumbestimmung

Ba^{2+} vorgelegt (mg)	Zählrate des $BaSO_4$ (Imp./min)	Ba^{2+} gefunden (mg)	Fehler (%)
20	6974	—	—
15	5126	14,7	2%
10	3587	10,3	3%
5	1569	4,5	10%

30.3. Aufgabe

Radiometrische Titration

30.3.1. Aufgabenstellung

Der Chlorionengehalt einer Lösung soll durch radiometrische Titration mit radioaktiv markierter $AgNO_3$-Normallösung ermittelt werden. Die Auswertung erfolgt graphisch.

30.3.2. Grundlagen

Im Rahmen der Analyse mit radioaktiven Reagenzien spielen die radiometrischen Titrationen [11] eine wichtige Rolle. Bei diesem Verfahren werden die radioaktiven Atomarten als Indikatoren verwendet. Soll z. B. der Sulfatgehalt einer Lösung bestimmt werden, so gibt man radioaktiv markierte $BaCl_2$-Lösung in geringem Überschuß zu. Nachdem die Aktivität der überstehenden Lösung bestimmt ist, wird noch mehr Fällungsmittel zugesetzt und abermals die Aktivität der Lösung bestimmt. Stellt man die gemessenen Aktivitäten graphisch gegen ml Titrationsflüssigkeit dar, so läßt sich das verbrauchte $BaCl_2$ und daraus der SO_4^{2-}-Gehalt berechnen. In manchen Fällen kann die Titration so ausgeführt werden, daß Radioelemente als Adsorptionsindikatoren dienen. Die Sulfatbestimmung läßt sich in der Weise durchführen, daß man trägerarmes Radiophosphat zusetzt und mit $BaCl_2$-Lösung titriert. Die Aktivität der Lösung wird ebenfalls mindestens zweimal mit einem $BaCl_2$-Überschuß gemessen. Bis zum Äquivalenzpunkt wird das ausfallende $BaSO_4$ eine negative Oberflächenladung (vgl. 22. Gruppe) tragen und praktisch keine Phosphataktivität adsorbieren [12]. Am Äquivalenzpunkt erfolgt eine Umladung des Niederschlages, der unter diesen Bedingungen Phosphationen stark adsorbiert. Der Äquivalenzpunkt läßt sich wie oben graphisch ermitteln.

Voraussetzung zum Gelingen solcher Bestimmungen ist, daß keine Mischkristallbildung eintritt. Die Titrationen werden in speziell dafür hergestellten Apparaturen durchgeführt. Abb. 153 zeigt eine derartige Anordnung.

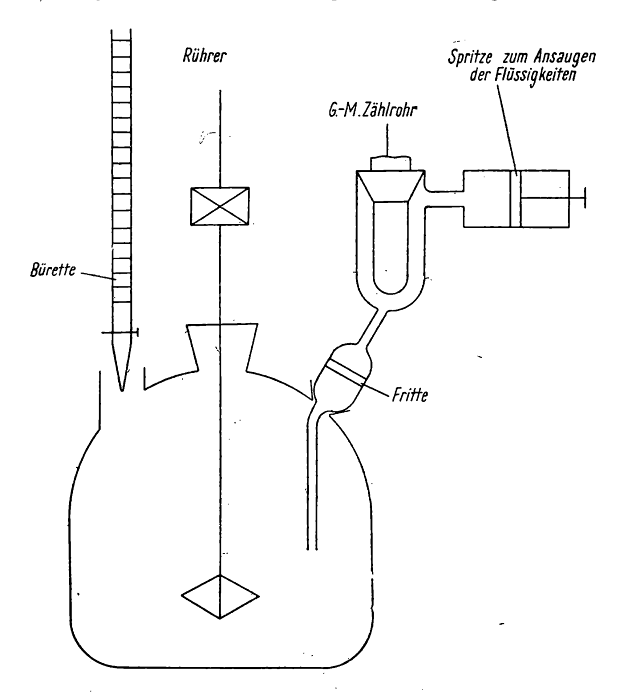


Abb. 153. Apparatur für „Radiometrische Titrationen"

30.3.3. Zubehör

Analysenlösung (NaCl),
1 n Silbernitratlösung (radiosilberhaltig),
Titrationsapparatur,
verdünnte Salpetersäure,
1 komplette Meßanordnung.

30.3.4. Arbeitsanleitung

Die Analysenlösung wird in den Titrationskolben gebracht, auf 60—80 °C erwärmt und mechanisch gerührt. Nun fügt man mittels einer Bürette eingestellte Silbernitratlösung zu (zugegebenes Volumen notieren). Zur Aktivitätsbestimmung der Lösung saugt man sie mittels einer Spritze in den Zählrohrraum. Dabei ist zu beachten, daß der Flüssigkeitsspiegel bei allen Messungen gleiche Höhe hat. Eine Glassinterplatte im Ansaugrohr verhindert das

Mitreißen des bereits ausgefallenen Silberchlorids. Die gemessene Flüssigkeit wird wieder in den Reaktionskolben zurückgedrückt. Man gibt eine weitere Portion $AgNO_3$-Lösung zu und bestimmt die Zählrate der Lösung. Diesen Vorgang wiederholt man so oft, daß mindestens zwei Messungen nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes vorliegen. Die Zählraten trägt man gegen die zugegebene Menge Silbernitratlösung auf und ermittelt das zur Bestimmung des Chlorids benötigte $AgNO_3$. Auf bekannte Weise ist der Cl^--Gehalt zu berechnen.

30.3.5. Beispiel

Zu 100 ml einer Lösung, die 30 mg Chloridionen enthielt, wurden 10 ml ^{110}Ag-haltige $^1/_{10}$ n Silbernitratlösung zugegeben und die Zählrate der Lösung ermittelt. Es wurden noch 3mal 2 ml Silbernitrat zugegeben und die Zählraten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 154 graphisch dargestellt. Nach Zugabe von 8,5 ml der $^1/_{10}$ n $AgNO_3$-Lösung wurde der Äquivalenzpunkt erreicht.

Verbraucht wurden 144,4 mg $AgNO_3$. Das entspricht einer Cl^--Menge von 30,14 mg (theoretischer Wert = 30,00 mg Chlorionen).

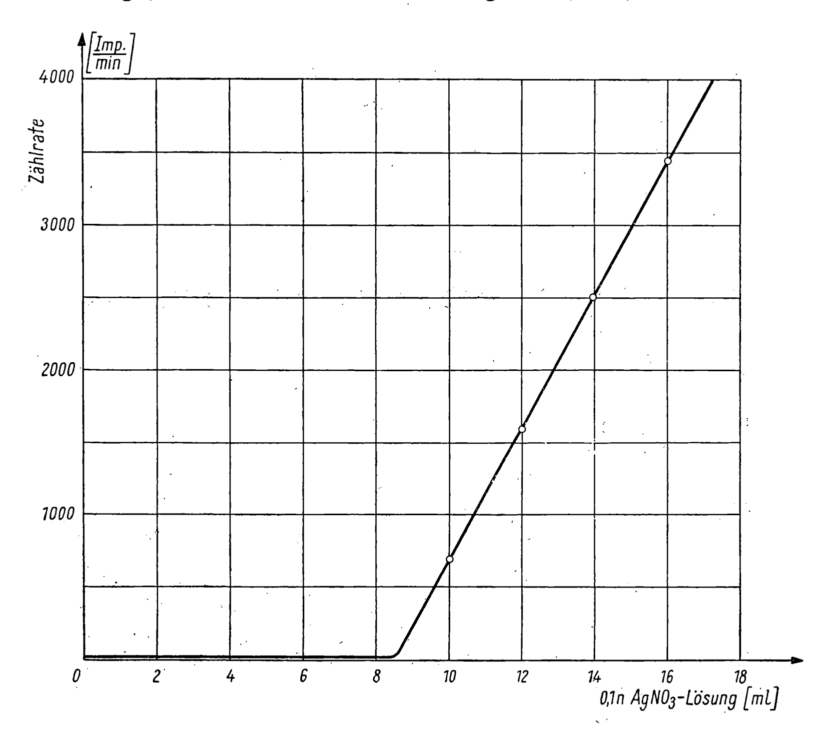


Abb. 154: Radiometrische Titration von Cl^- mit markierter $AgNO_3$-Lösung

Literatur

[1] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie.
[2] EHRENBERG, R., Biochem. Z. *164*, 183, 1925.
[3] EHRENBERG, R., Biochem. Z. *172*, 10, 1926.
[4] EHRENBERG, R., Biochem. Z. Heft *4*, 63, 1927.
[5] MOUREN, H., P. CHOVIN und R. DAUDEL, C. r. acad. Paris *219*, 127, 1944.
[6] ISHIBASHI, M., und H. KISHI, J. Chem. Soc. Japan *57*, 1039, 1936.
[7] SPACU, G., und A. POPE, Z. Anal. Chem. *120*, 322, 1940.
[8] MURAKAMI, Y., Bull. Chem. Soc. Japan *22*, 206, 1949.
[9] ISHIMORI, T., Bull. Chem. Soc. Japan *26*, 336, 1953.
[10] HENDRICKS, R. H., L. C. BRYNER, M. D. THOMAS und J. O. IVIE, J. Phys. Chem. *47*, 469, 1943.
[11] LANGER, A., J. Phys. Chem. *45*, 639, 1945.
[12] ESCUE, R. B., und N. P. BULLOCH, Analyt. Chemistry *25*, 1932, 1953.

XII. KAPITEL: RADIOELEMENTE ALS LEITISOTOPE (INDIKATOREN)

31. GRUPPE

ISOTOPENAUSTAUSCHREAKTIONEN

Einführung: Eine sehr interessante Anwendung haben die radioaktiven Atomarten zum quantitativen Studium von Austauschreaktionen erfahren. Nach den üblichen Arbeitsmethoden ist eine Unterscheidung zwischen Atomen (Molekülen) ein und desselben Elementes — wenn sie im gleichen chemischen Zustand vorliegen — nicht möglich. Mit Hilfe von Radionukliden ist man in der Lage, solche Unterscheidungen zu treffen und bestimmte chemische Vorgänge, die sich früher jeder Untersuchung entzogen — wie z. B. Austauschreaktionen — auf meist einfachem Wege anhand der Strahlenmessung quantitativ zu verfolgen.

Unter einer *Isotopenaustauschreaktion* versteht man einen Vorgang, bei dem die Atome eines bestimmten Elementes zwischen zwei oder mehreren chemischen Verbindungen desselben Elementes austauschen. Als Beispiel sei der von Hevesy schon 1920 unter Verwendung von ThB (^{212}Pb) untersuchte Bleiaustausch zwischen $Pb(NO_3)_2$ und $PbCl_2$ in wäßriger Lösung genannt. Die Arbeitsweise gestaltet sich etwa folgendermaßen: Die beiden Salze, von denen eines mit ThB (^{212}Pb) markiert ist, löst man unter festgesetzten Bedingungen (Temperatur, Konzentration usw.) in einer bestimmten Menge Lösungsmittel. In gewissen Zeitabschnitten werden Proben entnommen, die Salze nach gebräuchlichen Methoden getrennt, die Aktivitäten beider Salze ermittelt und der Grad des Austausches berechnet. Anhand solcher Isotopenaustauschuntersuchungen lassen sich interessante Aussagen über Art der chemischen Bindung, Molekülstruktur, sterische Verhältnisse, Polarität usw. machen.

Man unterscheidet zwei Hauptgruppen von Austauschvorgängen:

a) Homogene Austauschreaktionen (z. B. Jodaustausch zwischen CH_3J und NaJ in einer Phase).

b) Heterogene Austauschreaktionen (z. B. Jodaustausch zwischen AgJ und NaJ in verschiedenen Phasen flüssig/fest).

31.1. Aufgabe

Homogene Isotopenaustauschreaktionen

31.1.1. Aufgabenstellung

31.1.1.1. Es soll der Jodaustausch zwischen C_2H_5J und NaJ in absolutem Alkohol zeitlich verfolgt werden. Man berechne die Konstante k und prüfe, wie weit k temperatur- und konzentrationsabhängig ist.

31.1.1.2. Untersuchung einer Elektronenaustauschreaktion am Beispiel des $Tl^+ - Tl^{3+}$ Austausches in schwefelsaurer Lösung.

31.1.1.3. Man untersuche, ob zwischen Co^{2+}-Ionen und komplex gebundenem Kobalt $[CO(NH_3)_6]Cl_3$ Austausch erfolgt.

31.1.2. Grundlagen

Die erste Ableitung des Exponentialgesetzes, das eine einfache Austauschreaktion beschreibt, wurde 1938 von McKay [1] durchgeführt. Ähnliche Beziehungen stellten Friedländer und Kennedy [2], Duffield [3] und andere [4], [5], [6] auf.

Ein homogener Isotopenaustausch kann nach der allgemeinen Gleichung

$$AC + BC^* \rightleftarrows AC^* + BC$$

erfolgen. Dabei ist C* ein radioaktives Isotop von C. Bezeichnet man die Konzentrationen (Mol/Liter) $(AC) + (AC^*) = a$; $(BC) + (BC^*) = b$; $(AC^*) = x$ und $(BC^*) = y$, so kann nach der folgenden Beziehung die Austauschkonstante R berechnet werden:

$$Rt = -\frac{ab}{a+b} \ln\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right);$$

R = Menge der zwischen A und B ausgetauschten Atome C (Mol/l · sec),
t = Zeit des Austausches,
a = Konzentration von C (aktive plus inaktive) in der A-Form (Mol/l),
b = Konzentration von C (aktive plus inaktive) in der B-Form (Mol/l),
x = Konzentration der radioaktiven C* in der A-Form zur Zeit t,
x_∞ = Konzentration der radioaktiven C* in der A-Form nach sehr langer Zeit.

Die Austauschreaktion ist dann vollständig, wenn die Aktivitäten zwischen AC* und BC* gleichmäßig verteilt sind. Die Zeit, in der die Hälfte des Austausches vor sich geht, nennt man die Halbwertzeit des Isotopenaustausches ($t_{1/2}$). Sind die Konzentrationen a und b bekannt und werden x und x_∞ experimentell bestimmt, so läßt sich R ausrechnen. Besonders einfach gestaltet sich die Berechnung, wenn man $[1 - (x/x_\infty)]$ auf halblogarithmischem Papier gegen t aufträgt. Aus der erhaltenen Geraden läßt sich die Halbwertzeit ($t_{1/2}$) der Austauschreaktion graphisch ermitteln. Dann ist $x/x_\infty = 0{,}5$ und man kann eine vereinfachte Beziehung anwenden:

$$R = \frac{ab}{a+b} \cdot \frac{0{,}693}{t_{1/2}}.$$

Erfolgt der Austausch nach einer bimolekularen Reaktion, so ist:

$$R = k(ab) = \frac{ab}{a+b} \cdot \frac{0{,}693}{t_{1/2}},$$

$$k = \frac{0{,}693}{(a+b)\,t_{1/2}},$$

$$\text{bzw. } t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k(a+b)}.$$

k ist eine Konstante mit der Dimension (l/Mol. · sec) und ist im Falle einer bimolekularen Reaktion konzentrationsunabhängig.

Anhand der bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen k-Werte läßt sich prüfen, ob eine Austauschreaktion bimolekular verläuft.

Für homogene Austauschreaktionen kommen nach bisherigen Vorstellungen im wesentlichen drei Reaktionsmechanismen in Betracht.

a) *Dissoziation:* Einer der beiden Reaktionspartner dissoziiert zu einem Produkt, das dann sehr schnell mit dem anderen Reaktionspartner austauscht. So nimmt man z. B. nach COOLEY und YOST [7] beim Austausch zwischen elementarem Schwefel S_8 und S_2Cl_2 an, daß zunächst eine langsame Dissoziation des S_8-Moleküls erfolgt:

$$^{35}S_8 \rightarrow S_6 + {}^{35}S_2.$$

Das $^{35}S_2$-Molekül tauscht dann sehr schnell mit S_2Cl_2 gemäß folgender Gleichung aus:

$$^{35}S_2 + S_2Cl_2 \rightarrow {}^{35}S_2Cl_2 + S_2.$$

b) *Elektronenaustausch:* Wie das Wort schon sagt, werden hier ein oder auch mehrere Elektronen zwischen den Reaktionsteilnehmern ausgetauscht. Zu diesem Typ gehören solche Reaktionen, bei denen ein Austausch zwischen Verbindungen verschiedener Wertigkeit erfolgt.

Der $Cer^{III} - Cer^{IV}$ [8], [9], [10] Austausch bzw. der später noch näher beschriebene $Tl^{I} - Tl^{III}$ [11], [12], [13] Austausch sind typische Elektronenaustauschreaktionen. Wenn man auch bis heute noch keine allgemeingültigen Faktoren kennt, die für Elektronenaustauschreaktionen maßgebend sind, so weiß man, daß die Anzahl der austauschenden Elektronen, die Struktur und Zusammensetzung der austauschenden Stoffe, der Elektronentyp und die Bindungsenergie die Reaktion stark beeinflussen [14].

c) *Atomaustausch:* Bei Atomaustauschreaktionen nimmt man an, daß sich durch Anlagerung der Reaktionsteilnehmer eine Zwischenverbindung bildet. Der Austausch erfolgt dann etwa nach folgendem Schema:

$$X - X + X^{*-} \rightarrow (X - X - X^{*})^{-} \rightarrow X - X^{*} + X^{-}$$

Zu diesem Reaktionstyp gehören Halogen-Halogenid-Austausch, wie z. B. der von LONG und OLSON [15] untersuchte Cl_2-Cl^--Isotopenaustausch [16].

31.2.3. Zubehör

31.1.3.1. Jodaustausch zwischen C_2H_5J und NaJ

20 g NaJ (fest),
aktive NaJ-Lösung,
absoluter Alkohol,
Äthyljodid (frisch destilliert),
96%iger Alkohol,
2 Scheidetrichter (150 ml),
3 Erlenmeyerkolben,
5 Bechergläser (50 ml),
2 Schliffkolben NS 14,5 (50 ml),
2 Rückflußkühler NS 14,5,
3 Pipetten (10 ml),
1 Pipette (25 ml),
1 Thermostat,
1 komplette Meßanordnung.

31.1.3.2. Thallium-I-Thallium-III-Austausch

0,2 molare Tl_2SO_4-Lösung,
0,2 molare Thallium(III)sulfatlösung (mit ^{204}Tl markiert),
konzentrierte H_2SO_4,
2n H_2SO_4,
Thalliumnitrat,
$K_3[Fe(CN)_6]$,
0,1 n Natronlauge,
SO_2-Bombe,
Chromatfällungsreagenz,
Austauschapparatur,
Pipette (5 ml),
Bechergläser (50 ml, 200 ml),
1 Thermostat,
1 Filtriereinrichtung,
1 Trockenschrank,
Filterpapier,
1 Kältebad,
1 komplette Meßanordnung.

31.1.3.3. Austauschversuch mit Kobalt-60

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung (inaktiv),
$CoCl_2$-Lösung (radioaktiv markiert),
$Tl(NO_3)_3$-Lösung,
verdünnte HCl,
2 Bechergläser (15 ml),
1 komplette Filtriereinrichtung,
2 Pipetten (1 ml),
Filter,
V2A-Schieber
Prenaband,
Al-Meßschälchen,
1 komplette Meßanordnung.

31.1.4. Arbeitsanleitung

31.1.4.1. Jodaustausch zwischen C_2H_5J und NaJ. Zu einer konzentrierten Lösung von 12 g Natriumjodid wird trägerfreies $Na^{131}J$ (etwa $2 \cdot 10^5$ Imp./min) gegeben. Man mischt gut durch und stellt durch Eindampfen dieser Lösung markiertes NaJ in wasserfreier Form her. 60 g frisch destilliertes Äthyljodid werden zusammen mit 8 g des Natriumjodids in absolutem Alkohol gelöst und auf ein Volumen von 200 ml gebracht. 25 ml dieser Lösung gibt man in einen Jenaer Glaskolben und kocht 30 Minuten am Rückfluß. Unter diesen Bedingungen wird restloser Austausch der Jodatome erreicht. (Aus dieser Austauschreaktion wird x_∞ ermittelt!) Den Rest der Lösung teilt man in zwei gleich große Flüssigkeitsmengen. Einen Teil läßt man bei Zimmertemperatur (20 °C) stehen, während der andere in einem

Thermostaten auf 30 °C erwärmt wird. In Abständen von je 10 Minuten werden beiden Lösungen je 10 ml entnommen. Jede dieser Proben (10 ml) soll dann in einem Scheidetrichter mit 100 ml destilliertem Wasser gut durchgeschüttelt und das Äthyljodid (untere Schicht) abgetrennt werden. Man pipettiert 1 ml des abgetrennten C_2H_5J ab, löst in 96%igem Alkohol und bringt diese Lösung in einem Flüssigkeitszählrohr zur Messung. Die Austauschreaktionen sollen auf diese Weise 2 Stunden lang (8 Proben je Lösung) verfolgt werden.

Der am Rückfluß behandelten Probe (25 ml) werden nach dem Erkalten ebenfalls 10 ml entnommen. Sie werden wie oben bearbeitet und zur Messung gebracht (Zählrate für x_∞).

Nachdem die Zählraten der einzelnen Proben ermittelt sind, rechnet man $\left[1 - \frac{x}{x_\infty}\right]$ aus und trägt die Werte auf halblogarithmischem Papier (1 Potenz) gegen die Zeit t (Minuten) auf. Die Konzentrationen x und x_∞ können durch die Zählraten ersetzt werden. (Die Zählraten sind den ^{131}J-Konzentrationen proportional.)

Aus den erhaltenen Geraden wird $t_{1/2}$ graphisch ermittelt; die Werte für k werden berechnet nach

$$k = \frac{0{,}693}{(a+b)\, t_{1/2}}.$$

In welcher Weise ist k temperaturabhängig?

Bei einer bimolekularen Reaktion ist k nicht konzentrationsabhängig. Man prüfe, ob der Austausch nach

$$C_2H_5J + NaJ^* \rightleftarrows C_2H_5J^* + NaJ$$

bimolekular verläuft. Hierzu führe man eine weitere Versuchsreihe mit anderen NaJ- und C_2H_5J-Konzentrationen durch.

Es werden 8 g NaJ und 80 g C_2H_5J in absolutem Alkohol gelöst und auf 200 ml aufgefüllt. Nachdem 25 ml zur Behandlung am Rückfluß entnommen sind, wird der Austauschvorgang bei 20 und 30 °C genau wie oben (Probeentnahme in Abständen von 5—10 Minuten) verfolgt. x_∞ wird hier ebenfalls aus der 30 Minuten gekochten Lösung bestimmt. Nachdem $t_{1/2}$ graphisch ermittelt ist, sollten sich dieselben k-Werte wie oben berechnen lassen! (Infolge des nicht ganz idealen Verhaltens der Lösungen kann k etwas schwanken!) Der Nullwert des Flüssigkeitszählrohres ist nach jeder Messung zu prüfen! Die wäßrigen sowie organischen Rückstände sind getrennt zu sammeln!

31.1.4.2. Thallium-I-Thallium-III-Austausch [17], [18]. *Bereitung der Lösungen:* Thallium(I)sulfat kann aus Thallium(I)nitrat oder -acetat durch Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 hergestellt werden. Dazu gibt man einen Überschuß von H_2SO_4 auf das Salz und erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. In diese Lösung wird kurze Zeit SO_2 eingeleitet, damit die Thalliumionen vollständig in den einwertigen Zustand übergeführt werden. Die Schwefelsäure wird abgeraucht und das Sulfat aus wenig Wasser umkristallisiert. Durch Einwaage einer bestimmten Salzmenge stellt man die gewünschte Normallösung her.

Die Thallium(III)sulfatlösung gewinnt man vorteilhaft dadurch, daß in 0,1 n Natronlauge Thallium(I)sulfat mit rotem Blutlaugensalz oder H_2O_2 zum Thallium(III)oxyd oxydiert wird. Man dekantiert vom ausgefallenen Oxyd und wäscht sehr gut mit Wasser (kurz aufkochen). Das Oxyd wird bei 200 °C getrocknet, ein eingewogener Teil in verdünnter H_2SO_4 gelöst und die entsprechende Lösung hergestellt. Diese Lösungen sollen etwa 2 n an H_2SO_4 sein. Durch gravimetrische Bestimmungen wird der Thalliumgehalt der Lösung genau ermittelt.

Arbeitsgang: In einen 250-ml-Kolben, der sich in einem Temperaturbad von 20 °C befindet und mit einem Rührwerk versehen ist, gibt man 50 ml einer etwa 0,02 n Thallium(I)sulfatlösung (2 n an H_2SO_4) und läßt etwa 15 Minuten bis zur Temperaturkonstanz rühren. Dann werden 50 ml einer 0,02 n Thallium(III)sulfatlösung (2 n an H_2SO_4), die mit ^{204}Tl markiert ist (20 °C), zugegeben, und eine 5-ml-Probe wird sofort zur Analyse entnommen. In Abständen von etwa 5 Minuten werden 5-ml-Proben entnommen und analysiert. Die Trennung des Tl^+ vom Tl^{+++} wird durch Fällung des Tl^+ als Chromat durchgeführt. Dazu stellt man eine Lösung her, die 1n an NaOH, 0,5n an Chromat, 1n an KCN und 7 n an NH_4OH ist [19]. Von diesem Fällungsreagenz gibt man äquimolare Mengen zu den einzelnen Proben, kühlt und rührt etwa 10—15 Minuten. Dann wird filtriert, mit wenig kaltem H_2O gewaschen und der Niederschlag (mit Filter) gemessen.

31.1.4.3. Austausch zwischen Co^{++}-Ionen und komplex gebundenem Kobalt [20]. 1 ml 0,1 n Kobalthexamintrichloridlösung und 1 ml einer radioaktiv markierten 0,1 n $CoCl_2$-Lösung läßt man in einem Becherglas 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Durch tropfenweise Zugabe einer $Tl(NO_3)_3$-Lösung wird das $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ als $[Co(NH_3)_6]TlCl_6$ ausgefällt. Man filtriert, wäscht mit verdünnter HCl und bringt den Niederschlag zur Messung. Zum Vergleich wird 1 ml der $CoCl_2$-Lösung in einem Al-Meßschälchen eingedampft und die Zählrate bestimmt. Wieviel Prozent des Kobalt-60 haben in dieser Zeit ausgetauscht?

Rückstände sammeln!

31.1.5. Beispiel

31.1.5.1. Jodaustausch zwischen Äthyljodid und NaJ. Für die Versuche wurden etwa 40 g NaJ mit der spezifischen Aktivität 1 μc/g verwendet.

Alle Versuche wurden mit 250 ml Lösung durchgeführt.

31.1.5.1.1. Jodaustausch bei 20°C. 8 g NaJ und 60 g C_2H_5J wurden in absolutem Alkohol gelöst und auf ein Volumen von 250 ml gebracht.

$$8\,\mathrm{g\,NaJ}/250\,\mathrm{ml} = 0{,}213\,\mathrm{Mol/l},$$

$$a = c_{\mathrm{NaJ}} = 0{,}213\,\mathrm{Mol/l},$$

$$60\,\mathrm{g\,C_2H_5J}/250\,\mathrm{ml} = 1{,}538\,\mathrm{Mol/l},$$

$$b = c_{\mathrm{C_2H_5J}} = 1{,}538\,\mathrm{Mol/l}.$$

Nach der gegebenen Arbeitsanleitung wurden die in den Tabellen 35 und 36 zusammengestellten Ergebnisse ermittelt.

Tabelle 35: Jodaustausch bei 20 °C

$a_{NaJ} = 0{,}21$ Mol/l

$b_{C_2H_5J} = 1{,}538$ Mol/l

Austauschzeit t (min)	x (Imp./min)	x_∞ (Imp./min)	$1 - \frac{x}{x_\infty}$
0	—	—	—
7	357	2685	0,867
35	1104	2685	0,589
52	1605	2685	0,403
70	1787	2685	0,336
88	2168	2685	0,193
100	2792	2685	—

Anhand der graphischen Darstellung, Kurve I, Abb. 155, ergab sich die Halbwertzeit des Austausches zu $T_{1/2} = 43$ Minuten.

$$k = \frac{0{,}693}{(1{,}538 + 0{,}213) \cdot 43} = 9{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{l/Mol} \cdot \text{min} = 1{,}53 \cdot 10^{-4}\ \text{l/Mol} \cdot \text{sec}.$$

In einem weiteren Versuch wurde der Isotopenaustausch zwischen 10 g NaJ und 100 g C_2H_5J in 250 ml Lösung bei 20 °C studiert (siehe Tabelle 36).

Tabelle 36: Jodaustausch bei 20 °C

$a_{NaJ} = 0{,}266$ Mol/l

$b_{C_2H_5J} = 2{,}58$ Mol/l

Austauschzeit t (min)	x (Imp./min)	x_∞ (Imp./min)	$1 - \frac{x}{x_\infty}$
10	682	2894	0,764
25	1412	2894	0,511
40	1896	2894	0,344
60	2303	2894	0,203
80	2545	2894	0,119
100	2889	2894	—

Die Halbwertzeit des Austausches (Kurve II, Abb. 155) beträgt 26,5 Minuten. Daraus folgt für k:

$$k = \frac{0{,}693}{(0{,}266 + 2{,}58) \cdot 26{,}5} = 9{,}18 \cdot 10^{-3}\ \text{l/Mol} \cdot \text{min} = 1{,}53 \cdot 10^{-4}\ \text{l/Mol} \cdot \text{sec}.$$

31.1.5.1.2. Jodaustausch bei 40 °C. Für die bei 40 °C durchgeführten Austauschreaktionen NaJ-Äthyljodid wurden nahezu die gleichen Konzentrationen der Lösungen wie unter 31.1.5.1.1. verwandt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 37 und 38 zusammengefaßt.

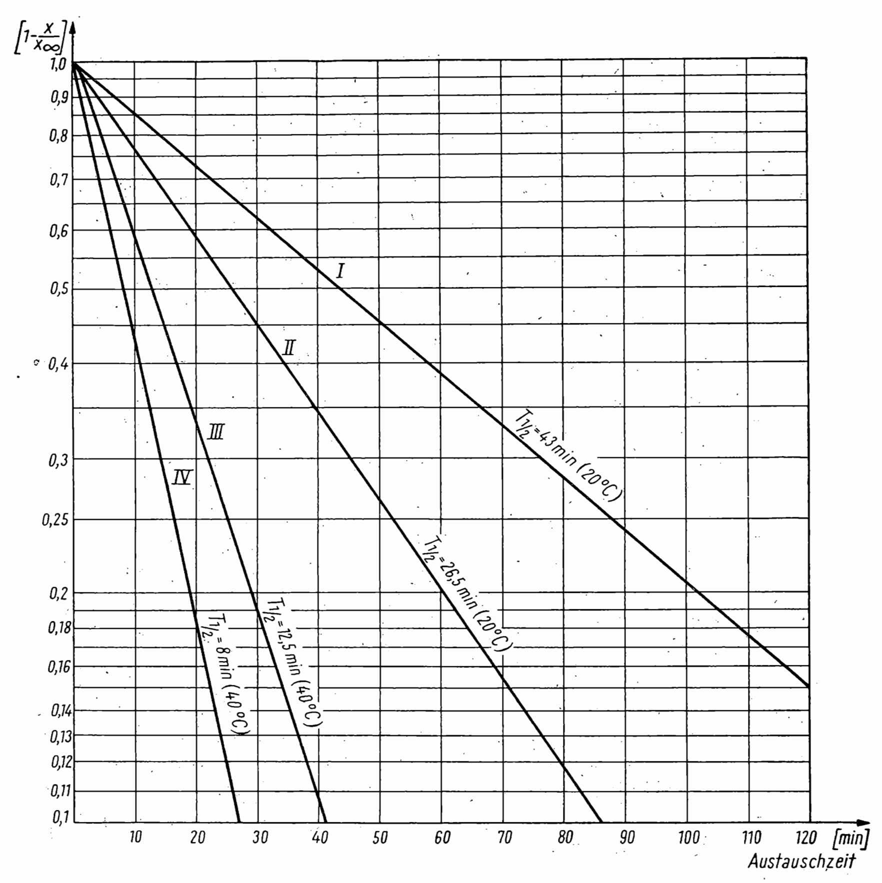


Abb. 155. Jodaustausch zwischen C_2H_5J und NaJ in absolutem Alkohol bei 20 und 40 °C

$\left[\text{Darstellung: } 1 - \frac{x}{x_\infty} \text{ gegen Zeit in Minuten}\right]$

Tabelle 37: Jodaustausch bei 40 °C

$a_{NaJ} = 0,213$ Mol/l

$b_{C_2H_5J} = 1,538$ Mol/l

Austauschzeit t (min)	x (Imp./min)	x_∞ (Imp./min)	$1 - \frac{x}{x_\infty}$
5	798	2865	0,721
10	1286	2865	0,550
20	1952	2865	0,320
30	2349	2865	0,182
40	2568	2865	0,105
50	2870	2865	—

Nach Abb. 155 (Kurve III) ermittelten wir für die Halbwertzeit des Isotopenaustausches bei 40 °C 12,5 Minuten.

$$k = \frac{0{,}693}{(0{,}213 + 1{,}538) \cdot 12{,}5} = 3{,}16 \cdot 10^{-2}\ \text{l/Mol} \cdot \text{min} = 5{,}27 \cdot 10^{-4}\ \text{l/Mol} \cdot \text{sec}.$$

Tabelle 38: Jodaustausch bei 40 °C

$a_{NaJ} = 0,233$ Mol/l

$b_{C_2H_5J} = 2,56$ Mol/l

Austauschzeit t (min)	x (Imp./min)	x_∞ (Imp./min)	$1 - \frac{x}{x_\infty}$
5	766	2145	0,634
10	1251	2145	0,418
15	1572	2145	0,270
20	1763	2145	0,181
30	1978	2145	0,083
40	2080	2145	0,033
50	2144	2145	—

Aus der graphischen Darstellung $\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$ gegen die Austauschzeit (Abb. 155, Kurve IV) erhält man 8 Minuten als Halbwertzeit des Austausches.

$$k = \frac{0{,}693}{(0{,}233 + 2{,}56) \cdot 8} = 3{,}10 \cdot 10^{2}\ \text{l/Mol} \cdot \text{min} = 5{,}16 \cdot 10^{-4}\ \text{l/Mol} \cdot \text{sec}.$$

Es zeigt sich, daß k im Rahmen der Fehlerquellen konzentrationsunabhängig ist und der NaJ—C_2H_5J-Austausch nach einer bimolekularen Reaktion verläuft.

31.1.5.2. **Thallium(I)-Thallium(III)-Austausch in schwefelsaurer Lösung.** Der Austausch wurde in einer Lösung, die 0,01 molar an Tl^{3+}, 0,01 molar an Tl^{3+} und 2 n an H_2SO_4 war, bei 25 °C zeitlich verfolgt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 39 zusammengefaßt.

Tabelle 39: Thallium(I/III)-Austausch in 2 n H_2SO_4

Austauschzeit t (min)	x (Imp./min)	x_∞ (Imp./min)	$1 - \frac{x}{x_\infty}$
10	329	2796	0,881
20	692	2796	0,750
30	994	2796	0,641
40	1254	2796	0,548
50	1472	2796	0,469
60	1658	2796	0,402
70	1817	2796	0,343
100	2174	2796	0,215
125	2366	2796	0,145
150	2499	2796	0,098

Die Halbwertzeit des Tl^+/Tl^{3+}-Austausches beträgt 44,5 Minuten.

$$k = \frac{0{,}693}{(0{,}01 + 0{,}01) \cdot 44{,}5} = 0{,}778 \text{ l/Mol} \cdot \text{min} = 0{,}013 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}.$$

31.1.5.3. **Austauschversuch mit Kobalt-60.** Nach der in der Arbeitsanleitung gegebenen Vorschrift wurden die in Tabelle 40 zusammengestellten Ergebnisse erhalten. Die Messungen erfolgten mit einem Glockenzählrohr (Fensterdicke: 2,37 mg/cm²). Es zeigte sich, daß kein Austausch erfolgt.

Tabelle 40 Co-Austausch zwischen $CoCl_2$ und $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Probe	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Gesamte Aktivität (Imp./min)	$[Co(NH_3)_6]$ $[TlCl_6]$ Aktivität (Imp./min)	% ausgetauscht
1	25	1	8467	20	—
2	99	0,75	8467	28	—
3	99	1	8467	29	—
4	99	2	8467	30	—
5	99	3	8467	41	—

31.2. Aufgabe

Heterogene Isotopenaustauschreaktionen

31.2.1. Aufgabenstellung

31.2.1.1. Untersuche den Jodaustausch zwischen festem Silberjodid und Jodionen einer Lösung.

Frisch gefälltes AgJ tauscht mit ^{131}J-Ionen der Lösung aus. Es soll der Austausch in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit bestimmt werden.

31.2.1.2. Festes CuJ tauscht ebenfalls mit ^{131}J-Ionen einer wäßrigen Lösung aus. Man prüfe die Austauschgeschwindigkeit bei Raum- und Siedetemperatur.

31.2.2. Grundlagen

Neben den Austauschvorgängen in homogenen Systemen können auch solche Reaktionen zwischen mehreren Phasen flüssig-flüssig [21], [22], flüssig-fest [23], [24], [25] und fest-fest erfolgen. Für solche Austauschreaktionen ist das Exponentialgesetz nicht ohne weiteres anwendbar. Die Austauschvorgänge hängen sehr stark von der Intensität der Durchmischung der Phasen, Kristallgröße, den Rekristallisationsvorgängen, den Diffusionsgeschwindigkeiten usw. ab. Nur wenn die Isotopenverteilung sehr gleichmäßig ist und wenn die Austauschreaktionen vergleichsweise wesentlich langsamer als Diffusion, Rekristallisation usw. verlaufen, besitzt das Exponentialgesetz noch Gültigkeit. Auch flüssig-flüssig-Austauschreaktionen gehorchen, wenn für sehr gute Durchmischung gesorgt wird, näherungsweise dem McKAYschen Gesetz. Obwohl beim heterogenen Austausch experimentell infolge der einfachen Trennung der Phasen allgemein keine großen Schwierigkeiten auftreten, sind die gesetzmäßigen Zusammenhänge, eben wegen der vielen Faktoren, die auf den Austausch Einfluß nehmen, oft kompliziert. Einen sehr starken Einfluß übt das Alter eines austauschenden Stoffes auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Frisch gefälltes AgBr tauscht in wenigen Stunden mit KBr restlos aus, während geschmolzenes AgBr innerhalb von zwei Tagen keinerlei Austausch zeigt [26].

In den folgenden Untersuchungen soll der Austausch in Prozenten ermittelt werden:

$$\text{Austausch}\,(\%) = \frac{\text{Tracer in Festsubstanz}}{\text{Ges. Tracer}} \cdot 100\,(\%)$$

31.2.3. Zubehör

31.2.3.1. Jodaustausch AgJ/NaJ

$AgNO_3$-Lösung,
NaJ-Lösung (inaktiv),
NaJ-Lösung (aktiv),
verdünnte Salpetersäure
3 Bechergläser (50 ml),
3 Bechergläser (100 ml),
1 komplette Filtriereinrichtung,
V2A-Schieber,
Glasstäbe,
Prenaband,
1 Kochplatte,
Al-Meßschälchen,
1 komplette Meßanordnung.

31.2.3.2. Jodaustausch CuJ/NaJ

$AgNO_3$-Lösung,
CuJ (inaktiv),
verdünnte Salpetersäure
NaJ-Lösung (aktiv),
2 Bechergläser (25 ml),
1 komplette Filtriereinrichtung,
2 Bechergläser (200 ml),
V2A-Schieber,
Filter,
Prenaband,
1 komplette Meßanordnung.

31.2.4. Arbeitsanleitung

31.2.4.1. Jodaustausch zwischen festem AgJ und Jodionen einer Lösung. 1 g NaJ (bzw. KJ) wird in 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Man säuert mit verdünnter HNO_3 an und fällt das Jodid durch tropfenweise Zugabe von verdünnter $AgNO_3$-Lösung als AgJ aus. (Ein Ag-Ionenüberschuß ist möglichst zu vermeiden.) Der Niederschlag wird abfiltriert, mit verdünnter HNO_3 und destilliertem Wasser gewaschen. Je $^1/_3$ des AgJ bringt man neben 9 ml Wasser und 1 ml aktiver NaJ-Lösung in 100 ml-Bechergläser. Mit Glasstäben wird gut gerührt, so daß das Silberjodid in feinverteilter Form vorliegt. Während eines der 3 Bechergläser etwa 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehenbleibt, werden die beiden anderen Lösungen zum Sieden erhitzt. Nach 15 bzw. 30 Minuten Siedezeit trennt man durch Filtrieren die AgJ-Anteile ab. Es wird mit HNO_3-haltigem Wasser gewaschen. Die Niederschläge werden unter einem Glockenzählrohr gemessen. Die Filtrate säuert man mit verdünnter Salpetersäure an und fällt das J^- mit $AgNO_3$-Lösung aus. Die Niederschläge werden wie oben filtriert, gewaschen, auf V2A-Schieber geklebt und zur Messung gebracht.

Man gebe den Jodaustausch in Prozent, bezogen auf eine bestimmte Zeit und Temperatur, an.

31.2.4.2. Jodaustausch zwischen CuJ und J^--Ionen. In 2 Bechergläser werden je 0,5 g CuJ, 1 ml einer radioaktiv markierten NaJ-Lösung und 9 ml Wasser gegeben. Ein Becherglas läßt man bei Zimmertemperatur stehen, während das andere auf Siedetemperatur (100 °C) zu bringen ist. Nach 30 Minuten Austauschzeit wird filtriert, gewaschen und getrocknet. Man klebt die CuJ-Proben auf V2A-Schieber und ermittelt die Zählraten. Aus den Filtraten fällt man das Jod als AgJ aus, filtriert, trocknet und bestimmt die Zählraten wie oben.

Die Austauschgeschwindigkeit ist für Raum- und Siedetemperatur anzugeben.

31.2.5. Beispiel

31.2.5.1. NaJ-AgJ-Austausch. Wir haben 0,2 g frisch gefälltes AgJ mit 100 mg markiertem NaJ in 10 ml Wasser bei verschiedenen Temperaturen gerührt und (Tabelle 41) den Aktivitätsverlauf in der Lösung verfolgt.

Tabelle 41: Ergebnisse des Jodaustausches zwischen NaJ und AgJ in Abhängigkeit von der Austauschzeit und der Temperatur

Probe	Temperatur (°C)	Austauschzeit	Aktivität des AgJ z (Imp./min)	Gesamtaktivität des NaJ z (Imp./min)	% Jod ausgetauscht
0,2g Ag + 0,1g NaJ	25	4 h	1362	15131	9
0,2g Ag + 0,1g NaJ	25	20 h	3579	15131	25
0,2g Ag + 0,1g NaJ	25	44 h	5171	15131	34
0,2g Ag + 0,1g NaJ	25	75 h	6353	15131	42
0,2g Ag + 0,1g NaJ	99	10 min	3775	11140	34
0,2g Ag + 0,1g NaJ	99	20 min	4758	11140	42,8
0,2g Ag + 0,1g NaJ	99	30 min	5371	11140	48,4

Die Abb. 156 zeigt den Aktivitätsaustausch zwischen NaJ und AgJ bei 25 °C und 99 °C.

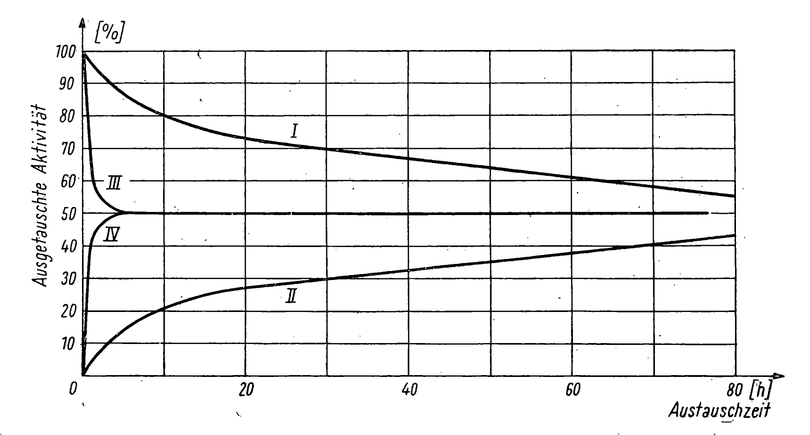


Abb. 156. Jod-131-Austausch zwischen NaJ und AgJ (%) in Abhängigkeit von der Austauschzeit

Kurve I: Aktivitätsabnahme des NaJ bei 25 °C,
Kurve II: Aktivitätsanstieg des AgJ bei 25 °C,
Kurve III: Aktivitätsabnahme des NaJ bei 99 °C,
Kurve IV: Aktivitätsanstieg des AgJ bei 99 °C.

Man muß bei solchen Versuchen darauf achten, daß der Niederschlag frisch gefällt und sehr fein kristallin ist. Gealterte Niederschläge tauschen viel langsamer bzw. überhaupt nicht aus.

31.2.5.2. Natriumjodid-Kupferjodid-Austausch. 0,5 g CuJ und 50 mg $Na^{131}J$ wurden in 50 ml H_2O geschüttelt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 42 zusammengestellt.

Tabelle 42: Ergebnisse des NaJ-CuJ-Austausches

Probe	Temperatur (°C)	Zeit des Austausches (h)	Aktivität des CuJ z (Imp./min)	Gesamtaktivität des NaJ z (Imp./min)	% Jod ausgetauscht
0,5g CuJ + 50mg NaJ	25	3	359	13276	2,7
0,5g CuJ + 50mg NaJ	25	5	772	13276	5,8
0,5g CuJ + 50mg NaJ	25	7	1078	13276	8,1
0,5g CuJ + 50mg NaJ	99	0,5	1848	13221	14
0,5g CuJ + 50mg NaJ	99	1	3100	13221	23,5
0,5g CuJ + 50mg NaJ	99	2	4882	13221	37
0,5g CuJ + 50mg NaJ	99	3	5678	13221	43

Die Abb. 157 zeigt den Aktivitätsverlauf an beiden Salzen in Abhängigkeit von der Austauschzeit und der Austauschtemperatur.

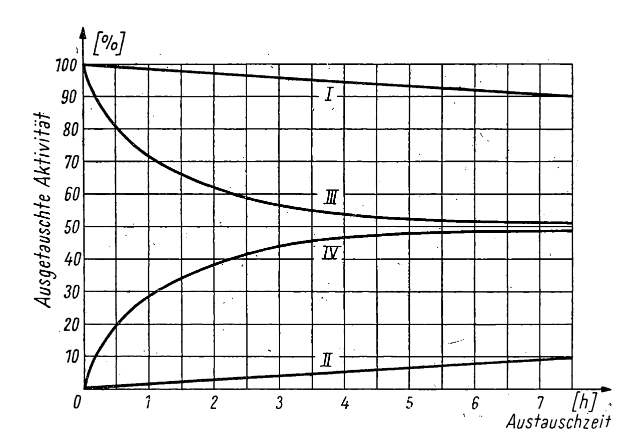


Abb. 157. Jodaustausch zwischen CuJ und NaJ (%) in Abhängigkeit von der Austauschzeit

Kurve I: Aktivitätsabnahme des NaJ bei 25 °C,
Kurve II: Aktivitätsanstieg im CuJ bei 25 °C,
Kurve III: Aktivitätsabnahme des NaJ bei 100 °C,
Kurve IV: Aktivitätsanstieg im CuJ bei 100 °C.

Literatur

[1] McKay, H., Nature *142*, 997, 1938.
[2] Friedlander, G., und J. Kennedy, „Introduction to Radiochemistry" New York 1949.
[3] Duffield, R., und M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. *68*, 557, 1946.
[4] Betts, R., Can. J. Res. *26* B, 702, 1948.
[5] Roginski, S., Acta Physikochim. URSS. *14*, 1, 1941.
[6] Wilson, J., und R. Dickinson, J. Am. Chem. Soc. *59*, 1358, 1937.
[7] Cooley, R., und D. Yost, J. Am. Chem. Soc. *62*, 2474, 1940.
[8] Gryder, J. M., und R. M. Dodson, J. Am. Chem. Soc. *71*, 1894, 1949.
[9] Gryder, J. M., und R. M. Dodson, J. Am. Chem. Soc. *73*, 2890, 1951.
[10] Hornig, H. C., und W. F. Libby, J. Phys. Chem. *56*, 869, 1952.
[11] Prestwood, R., und A. Wahl, J. Am. Chem. Soc. *70*, 888, 1948.
[12] Harbottle, G., und R. Dodson, J. Am. Chem. Soc. *71*, 3137, 1949.
[13] Harbottle, G., und R. Dodson, Brookhaven Conference Report — Isotopic Exchange Reactions and chemical Kinetics, Brookhaven, National Laboratory 1948, 266.
[14] Haber, F., und J. Weiss, Proc. Roy. Soc. (London) A *112*, 332, 1934.
[15] Long, F., und A. Olsen, J. Am. Chem. Soc. *63*, 1353, 1951.
[16] Wahl, A. C., und N. A. Bonner, Radioaktivity Applied to Chemistry, New York 1951.
[17] Rossotti, F. J. C., J. Jung, Nucl. Chem. *1*, 159, 1955.
[18] Brubaker, C. H., und J. P. Mickel, J. Inorg. Nucl. Chem. *4*, 55, 1957.
[19] Groh, J., Z. Phys. Chem. *128*, 449, 1927.
[20] Stewart, T., und D. J. Harman, J. Am. Chem. Soc. *68*, 1135, 1946.
[21] Zimens, K., Aktiv. Kemi, Mineral. Geol. *A 23*, Nr. 16, 1946.
[22] Langer, A., J. Chem. Phys. *11*, 11, 1943.
[23] Polessitsky, A., und A. Murin, Comp. rend. acad. sci URSS *45*, 150, 1948.
[24] Polessitsky, A., Comp. rend. acad. sci URSS *24*, Nr. 7, 668, 1939.

32. GRUPPE

DIE ADSORPTION VON RADIOELEMENTEN AN GLASOBERFLÄCHEN

Einführung: Während bei den allgemeinen quantitativ-chemischen Arbeiten Adsorptionserscheinungen an Arbeitsgeräten kaum eine Rolle spielen, können bei radiochemischen Untersuchungen erhebliche Fehler durch unerwünschte Adsorption der Radioelemente auftreten. Große Aktivitätsverluste sind besonders dann möglich, wenn die Radionuklide in trägerfreier (unwägbarer) Form vorliegen. Im allgemeinen lassen sich die meisten Untersuchungen mit Leitisotopen (Tracer) bequem mit Aktivitäten von der Größenordnung $\leq 1\,\mu c$ durchführen. Ein Mikrocurie stellt aber in trägerfreier Form nur die winzige Stoffmenge von $3{,}4 \cdot 10^{-9}$ mg Phosphor-32 oder $8 \cdot 10^{-9}$ mg Jod-131 dar. Solche Spuren verhalten sich in verschiedener Hinsicht ganz anders als Makromengen desselben Elementes. Für den Radiochemiker ist daher die Kenntnis der Adsorption von Radioelementen an Gefäßwänden usw. von großer Wichtigkeit.

Das Schrifttum über Adsorptionsvorgänge an den verschiedensten Materialoberflächen ist bisher noch sehr lückenhaft. Immerhin hat man unter Zuhilfenahme von Radionukliden besonders die Vorgänge an Glas untersucht. So ist festgestellt worden, daß beispielsweise die Radionatriumadsorption an Glasoberflächen mit dem p_H-Wert und der Temperatur zunimmt und sich nach 6 Stunden ein Gleichgewicht einstellt [1]. Man nimmt an, daß die Adsorption der positiv geladenen Ionen an Glas durch Austauschreaktionen der hydratisierten Kieselsäure an der Oberfläche $\left(\gt SiOH\text{- bzw. } \gt SiONa\text{-Gruppen}\right)$ mit den entsprechenden Kationen der Lösung erfolgt. Auch bei Anionen treten Adsorptionserscheinungen — wenn auch in den meisten Fällen weniger spürbar — auf. Über den Mechanismus bestehen allerdings bisher noch keine allgemeingültigen Vorstellungen. Immerhin sind Untersuchungen mit radioaktiven Phosphaten [2], [3], [4], Karbonaten, Bromiden [2] und Perrhenaten [5] durchgeführt und gewisse Zusammenhänge gefunden worden.

32.1. Aufgabe
Hydrophobierung von Glasgeräten

32.1.1. Aufgabenstellung

Es werden 2 Pipetten nach gegebener Vorschrift hydrophobiert, und die Wirksamkeit des Silikonfilms wird hinsichtlich der Adsorption von radioaktiven Lösungen mit nicht vorbehandelten Geräten verglichen.

Die Aktivitäten an den präparierten und nichtpräparierten Pipetten sind radiometrisch zu ermitteln.

32.1.2. Grundlagen

Bei Arbeiten mit trägerarmen Radionukliden läßt sich die Adsorption an Gefäßwänden ausschalten oder wenigstens stark herabdrücken, indem man die Gefäße mit Kunstharzen, Silikonen, Paraffinen oder Wachsen auskleidet.

Die Desorption von bereits am Glas adsorbierten Ionen erfolgt nur sehr langsam. Deshalb ist es möglich, durch Vorbehandlung der Geräte (mehrere Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung) mit einer Lösung des inaktiven Isotops die Aktivitätsverluste durch Adsorption in erträglichen Grenzen zu halten. Schließlich können die Adsorptionserscheinungen durch geeignete Elektrolytzusätze [6] zur aktiven Lösung herabgesetzt werden. Die verdrängende Kraft hängt stark von der Art des Zusatzes ab. So läßt sich die Radiobleiadsorption an Glas durch eine 1molare Kaliumchloridlösung auf 1 % des Normalwertes herabsetzen. Den gleichen Effekt erzielt man aber bereits mit einer 0,01 molaren Kupferchloridlösung [7].

Wie weit in der Praxis mit vorbehandelten Geräten gearbeitet werden muß, hängt weitgehend von den Forderungen und der Art der durchzuführenden Arbeiten ab. Desgleichen dürfte die Methode der Vorbehandlung — wenn sie sinnvoll sein soll — nur im Zusammenhang mit dem jeweiligen Arbeitsproblem bestimmt werden. (Wachs- und Paraffinüberzüge schmelzen bei hohen Temperaturen; bestimmte organische Lösungsmittel können Silikonfilme zerstören usw.)

Bei der Verwendung von trägerarmen, stark verdünnten Lösungen (unterhalb von 10^{-3} mg/ml) sollte unter allen Umständen mit vorbehandelten Glasgeräten gearbeitet werden.

32.1.3. Zubehör

4 Pipetten (2 ml),
Silikonemulsion OEE 6008,
^{60}Co-haltige $CoCl_2$-Lösung,
1 Becherglas,
1 Peläusball,
4 Al-Meßschälchen,
1 Meßzylinder (100 ml),
1 V2A-Schale,
1 Trockenschrank (350 °C),
1 Ultrarotlampe,
1 komplette Meßanordnung.

32.1.4. Arbeitsanleitung

Werden Glasgeräte mit einer Silikonemulsion behandelt, so erhalten sie glatte und wasserabstoßende Oberflächen. Durch diese Vorbehandlung läßt sich die Adsorption von radioaktivem Spurenmaterial wesentlich herabsetzen.

Vier 2-ml-Pipetten werden zunächst von allen Verunreinigungen durch Eintauchen in Chromschwefelsäure gesäubert, mit destilliertem Wasser ausgespült und getrocknet. Zwei der trockenen Pipetten taucht man möglichst vollständig 5 Minuten lang in die Silikonemulsion. Nachdem alle Flüssigkeitsreste aus den Pipetten ausgelaufen sind, kann der Silikonfilm eingebrannt werden. Dazu werden die Pipetten in einem Trockenofen langsam auf 300 °C gebracht. Die Einbrennzeit bei dieser Temperatur soll etwa 1—$1^1/_2$ Stunden betragen.

Nach dem Erkalten wird mit Hilfe eines Peläusballes in jeder Pipette eine ^{60}Co-Lösung bis zur Eichmarke hochgesaugt und nach 1 Minute wieder langsam in die Flasche zurückgegeben. Nun saugt man vorsichtig in allen Pipetten 2 ml destilliertes Wasser an und gibt sie nach 1 Minute auf je 1 Al-Meßschälchen. Diese Auswaschung wird noch einmal in der gleichen Weise wiederholt. Die benutzten Pipetten sind wegen der Kontaminationsgefahr auf Zellstoff zu legen! Unter einer Ultrarotlampe dampft man die Meßproben ein und ermittelt die Zählraten mit einem Glockenzählrohr. Jede Probe ist zweimal zu messen. Meßdauer etwa 10 Minuten.

Es empfiehlt sich — wenn keine besonderen Laboreinrichtungen vorhanden sind — auf mit saugfähigem Papier ausgelegten V2A-Tabletts zu arbeiten.

32.1.5. Beispiel

Unter Verwendung einer ^{60}Co markierten $CoCl_2$-Lösung, die etwa 2 mg Kobaltchlorid/ml (spezifische Aktivität 25 μc/g $CoCl_2$) enthielt, wurden nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift folgende Zählraten ermittelt.

Tabelle 43: Meßergebnis

	hydrophobierte Pipetten		nicht vorbehandelte Pipetten	
	1 *z* (Imp./min)	2 *z* (Imp./min)	1 *z* (Imp./min)	2 *z* (Imp./min)
1. Waschung	182	123	1804	1631
2. Waschung	Leerwert	Leerwert	204	178

Es zeigte sich, daß an den mit Silikonemulsion hydrophobierten Pipetten im Mittel nur etwa $^1/_{10}$ der in nichtpräparierten Geräten zurückbleibenden Co-Ionen gefunden wird.

32.2. Aufgabe

Studien zur Phosphationenadsorption an Glasoberflächen

32.2.1. Aufgabenstellung

32.2.1.1. Man untersuche die Phosphatadsorption an verschiedenen, frisch verschmolzenen Glassorten durch Eintauchen in radioaktiv indizierte Na_3PO_4-

Lösung (etwa 50 μc/ml). Es können Bleiglas, Thüringer Glas, Rasotherm-, Jenatherm-, Supremaxglas usw. Verwendung finden.

32.2.1.2. Wie verhalten sich die einzelnen Gläser nach 60, 120 und 180 Minuten langer Vorbehandlung mit verdünnter NaOH gegenüber Phosphationen?

32.2.1.3. Man studiere das Adsorptionsvermögen der verschiedenen Glasarten nach Behandlung mit konzentrierten Säuren. Welche Effekte zeigen sich, wenn die Gläser mit verdünnter Lauge und daran anschließend mit konzentrierten Säuren behandelt werden?

32.2.1.4. Schließlich untersuche man die Phosphatadsorption an mit Natronlauge vorbehandelten Gläsern im sauren (H_3PO_4) Gebiet.

32.2.2. Zubehör

50 ml radioaktive H_3PO_4-Lösung (50 μc/ml),
50 ml radioaktive Na_3PO_4-Lösung (50 μc/ml),
Konzentrierte Säuren (H_2SO_4, HCl usw.),
Aceton,
400 ml verdünnte NaOH (2 n),
1 Wasserbad,
2 Polyäthylengefäße (etwa 100 ml),
6 Bechergläser (200 ml),
8 Versuchsgläser je Glassorte,
1 Trockenschrank,
1 komplette Meßanordnung.

32.2.3. Grundlagen

Es ist schon seit etwa 10 Jahren bekannt, daß beim Aufbewahren von trägerfreiem oder trägerarmem Radiophosphor in alkalischer Lösung (Na_3PO_4) beträchtliche Aktivitätsverluste durch Phosphatadsorption an den Ampullenwänden eintreten können. In saurer Lösung (H_3PO_4) ist die Adsorption dagegen sehr viel geringer und kann vernachlässigt werden. Sehr genau definierte Phosphor-32-Präparate sollten demzufolge nur in saurer Lösung aufbewahrt werden! Die Phosphatadsorption an Glasoberflächen hängt außerdem noch in starkem Maße von der Glassorte und der Vorbehandlung des Glases ab. In Wasser bilden sich an der Glasoberfläche hydratisierte Kieselsäuregruppen ($\geq$SiOH, $\geq$SiONa usw.). Die Kationen werden im sauren Gebiet infolge Hydrolyse durch Wasserstoffionen ausgetauscht. Es liegen dann $\geq$SiOH-Gruppen vor, an die keine Phosphationen gebunden werden.

Wird die Glasoberfläche mit Alkalien behandelt, so treten die Kationen der Lösung an die Stelle der H-Atome (SiONa, SiOK usw.). Diese Kationen haben noch gewisse Bindungskräfte frei, so daß die Phosphationen adsorbiert werden. Sind in der alkalischen Lösung noch mehrwertige Ionen vorhanden, dann kann

infolge der verstärkten positiven Ladung der Glasoberfläche die Radiophosphatadsorption beträchtlich erhöht werden [8], [9]. Bringt man die alkalisch vorbehandelten Gläser wieder in starke Säuren (H_2SO_4, HCl auch H_3PO_4), so bildet sich der Film des „Wasserstoffglases" wieder aus ($\gt$SiOH) und das Adsorptionsvermögen geht fast gänzlich verloren. Nicht zuletzt hängt die Phosphatadsorption auch unter bestimmten Bedingungen von der Glassorte ab. Während im sauren Medium die verschiedenen Glassorten keine nennenswerten Unterschiede im Adsorptionsvermögen zeigen, sind diese im alkalischen Bereiche sehr beträchtlich. Diese Unterschiede lassen sich dadurch erklären, daß die einzelnen Sorten verschieden starke Oberflächenschichten mit voneinander abweichender Glaszusammensetzung besitzen, wobei die Zusammensetzung der Glasschmelze, der Fabrikationsprozeß, die Vorbehandlung der Gläser, das Hydratisiervermögen usw. eine große Rolle spielen.

Nach Untersuchungen von HENSLEY (Abb. 158) steigt die Phosphatadsorption an gewöhnlichen Natriumgläsern schon nach kurzer Behandlung mit 2 n NaOH rasch an. Bei Pyrex-Brand-Glas dagegen steigt das Adsorptionsvermögen erst nach fast zweistündiger Einwirkung der Natronlauge merklich an.

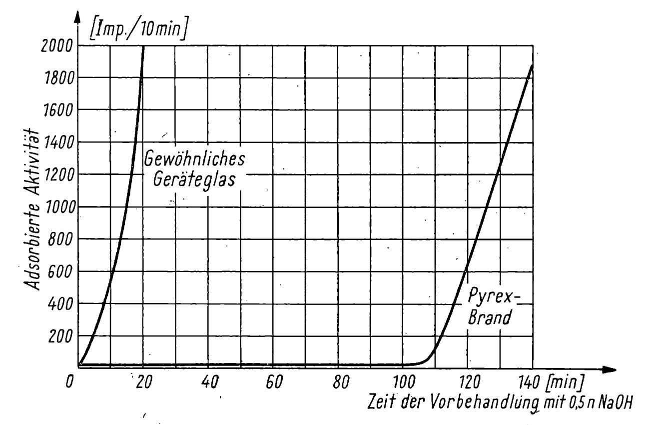


Abb. 158. Abhängigkeit der Phosphatadsorption an Glas von der Vorbehandlung mit 0,5 n NaOH bei 80 °C

32.2.4. Arbeitsanleitung

Von jeder Glassorte stellt man 8 runde oder quadratische Scheiben (etwa 6 cm^2 Oberfläche), die zur besseren Handhabung einen seitlich angeschmolzenen Glasstab besitzen, her. Die Gläser sollen allseitig verschmolzen sein; sie dürfen nicht mit den Fingern berührt werden. Nach kurzem Abwaschen mit Aceton werden je 6 dieser Proben (jede Glassorte für sich) in verdünnte Natronlauge von konstanter Temperatur (95 °C) gebracht.

Je ein Stück der einzelnen Glassorten behandelt man 1 Stunde bei Zimmertemperatur mit konzentrierter Säure.

In der Zwischenzeit werden die nicht vorzubehandelnden Proben in die aktive Phosphatlösung gegeben. Es muß darauf geachtet werden, daß alle Versuche möglichst unter gleichen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden. Alle Versuchsgläser sind 10 Minuten (Stoppuhr) bei Zimmertemperatur in die Phosphatlösung zu tauchen und anschließend dreimal mit je 10 ml destilliertem Wasser (in ein anderes Gefäß!) allseitig abzuspülen. Die Aktivitäten der getrockneten Gläser (nicht abwischen!) werden, nachdem die Glasstäbe abgebrochen sind, mit einem β-Zählrohr (Glockenzählrohr) ermittelt. Die mit Lauge bzw. Säure vorbehandelten Gläser spült man vor dem Einbringen in die Radiophosphatlösung dreimal mit 10 ml H_2O ab.

In der Tabelle 44 sind die durchzuführenden Arbeiten zusammengestellt. Sie lassen sich in verschiedener Hinsicht erweitern.

Tabelle 44: Arbeitsschema

Anzahl je Glassorte	Vorbehandlung	Behandlung mit Radiophosphorlösung
1	1 Std. verdünnte NaOH	10 Min. Na_3PO_4 vom p_H 8 (50 μc/ml)
1	2 Std. verdünnte NaOH	10 Min. Na_3PO_4 vom p_H 8 (50 μc/ml)
1	3 Std. verdünnte NaOH	10 Min. Na_3PO_4 vom p_H 8 (50 μc/ml)
1	1 Std. verdünnte NaOH	10 Min. H_3PO_4 vom p_H 2 (50 μc/ml)
1	2 Std. verdünnte NaOH	10 Min. H_3PO_4 vom p_H 2 (50 μc/ml)
1	1 Std. NaOH, 1 Std. konz. Säure	10 Min. Na_3PO_4 vom p_H 8 (50 μc/ml)
1	1 Std. konz. Säure	10 Min. Na_3PO_4 vom p_H 8 (50 μc/ml)
1	keine	10 Min. Na_3PO_4 vom p_H 8 (50 μc/ml)

32.2.5. Beispiel

Nach der beschriebenen Arbeitsweise wurde die Phosphatadsorption an Bleiglas, Thüringer Geräteglas, Rasotherm- und Jenatherm-Glas untersucht. Die Vorbehandlung erfolgte mit 0,5 n NaOH bei 95 °C bzw. konzentrierter H_2SO_4 bei Zimmertemperatur. Die Phosphatlösungen enthielten 50 μc/ml. Der p_H-Wert der Na_3PO_4-Lösung betrug 8, während die Phosphorsäurelösung den p_H-Wert 2 aufwies.

In den Tabellen 45 und 46 sind die Ergebnisse (Zählraten) zusammengefaßt.

Tabelle 45: Adsorbierte ^{32}P-Aktivität nach 10 Minuten in einer markierten Na_3PO_4-Lösung vom p_H 8 bei Zimmertemperatur

Glassorte	Vorbehandlung					
	ohne (Imp./min)	1 Std. 0,5 n NaOH bei 95 °C (Imp./min)	2 Std. 0,5 n NaOH bei 95 °C (Imp./min)	3 Std. 0,5 n NaOH bei 95 °C (Imp./min)	1 Std. 0,5 n NaOH bei 95 °C, 1 Std. konz. H_2SO_4 bei 25 °C (Imp./min)	1 Std. konz. H_2SO_4 (Imp./min)
Pb-Glas	1828	31013	34001	36493	1767	792
Thüringer Glas	1122	3662	3638	3908	1030	273
Rasotherm	602	571	552	519	802	208
Jenatherm	398	376	401	304	297	190

Tabelle 46: Adsorbierte ^{32}P-Aktivität nach 10 Minuten in einer markierten H_3PO_4-Lösung vom p_H 2 bei Zimmertemperatur

Glassorte	Vorbehandlung	
	1 Std. 0,5 n NaOH bei 95 °C (Imp./min)	2 Std. 0,5 n NaOH bei 95 °C (Imp./min)
Pb-Glas	1200	1082
Thüringer Glas	231	253
Rasotherm	181	204
Jenatherm	159	171

Es zeigt sich, daß bei Bleiglas und Thüringer Glas mit steigender Alkalieinwirkung auch die Phosphationenadsorption anwächst. Bei Rasotherm und Jenatherm tritt auch nach längerer alkalischer Behandlung keine verstärkte Adsorption auf.

Nach Säurebehandlung oder in saurer Lösung ist die Phosphatadsorption an allen Gläsern sehr gering, auch wenn vorher Alkalieinwirkung stattgefunden hat.

Abb. 159 zeigt die Phosphatadsorption in Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit 2 n NaOH bei 90 °C.

Es sei noch bemerkt, daß diese Adsorptionsversuche quantitativ schwer reproduzierbar sind. Sie geben aber qualitativ das Bild eindeutig wieder.

Welche Folgerungen kann man aus den Ergebnissen für die Praxis ziehen?

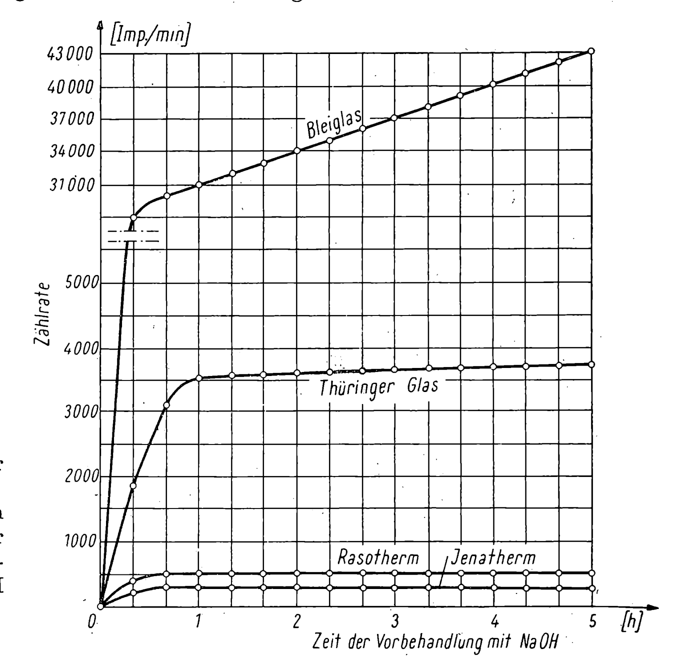


Abb. 159. Abhängigkeit der Phosphatadsorption an verschiedenen Glassorten von der Zeit der Vorbehandlung mit 2n NaOH bei 90 °C

Literatur

[1] Hensley, J. W., A. O. Long und J. E. Willard, Ind. Eng. Chem. *41*, 1415, 1949.
[2] Hensley, J. W., J. Am. Ceram. Soc. *34*, 188, 1951.
[3] Tompkins, P. C., O. M. Bippell und C. D. Watson, Nucleonics *7*, (2), 42, 1950.
[4] Rubin, B. A., Science *110*, 425, 1949.
[5] Morgan, L. O., Analyt. Chem. *22*, 200, 1950.
[6] Schönfeld und E. Broda, Mikrochem. *36/37*, 485, 1951.
[7] Hecht, F., und M. K. Zacherl, Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II., Wien 1955.
[8] Weyl, W. A., Glass. Ind. *28*, 408 und 428, 1947.
[9] Smith, R. D., P. E. Carbin, J. Am. Ceram. Soc. *32*, 195, 1949.

33. GRUPPE

LÖSLICHKEITSBESTIMMUNGEN

Einführung: Die Löslichkeit sehr schwer löslicher Verbindungen ist nach den allgemeinen chemischen Methoden — infolge der oft chemisch nicht mehr erfaßbaren, geringen Stoffumsätze — nicht sehr genau zu bestimmen. Mit Hilfe von Radionukliden sind solche Untersuchungen meist in sehr einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit durchzuführen. Es ist daher kein Zufall, daß gerade die von HEVESY und PANETH 1912 eingeführte Indikatoranalyse zuerst bei Löslichkeitsuntersuchungen verschiedener Bleisalze angewandt wurde [1], [2], [3], [4], [5]. Inzwischen ist eine Vielzahl solcher Löslichkeitsbestimmungen mittels Leitisotopen durchgeführt worden [6], [7], [8], [9]. Die Bestimmungen lassen sich im Prinzip auf zwei Wegen durchführen.

a) Von einer radioaktiv markierten, schwer löslichen Verbindung mit bekannter spezifischer Aktivität wird eine gesättigte Lösung hergestellt und die Aktivität eines aliquoten Teiles ermittelt. Die Aktivitätsmessungen können entweder im Flüssigkeitszählrohr (Adsorptionseffekte beachten!) oder nach Eindampfen des Aliquots auf einem Präparateschälchen mit einem Glockenzählrohr erfolgen.

b) Man kann aber auch so vorgehen, daß die schwerlösliche Verbindung mit äquimolaren Mengen Fällungsmittel in der Lösung erst gebildet und abfiltriert wird. Unter diesen Bedingungen bleibt eine der Löslichkeit des betreffenden Stoffes entsprechende Menge gelöst. Führt man nun eine 2. Trägerfällung durch, so wird praktisch die gesamte Restaktivität ausgefällt. Durch Aktivitätsvergleich kann die Löslichkeit berechnet werden.

Auf diese Weise haben NEIMANN und Mitarbeiter [10] die Löslichkeit von Kupfer(I)-rhodanid und Magnesiumammoniumphosphat ermittelt.

33.1. Aufgabe

Löslichkeitsbestimmung von Cäsiumperchlorat in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

33.1.1. Aufgabenstellung

Die Löslichkeit von $CsClO_4$ in Äthylalkohol, perchlorsäurehaltigem Alkohol, Amylalkohol, Isopropanol und Essigester ist bei 25 °C zu ermitteln. Die Löslichkeit ist in Millimol/l und mg/100 ml anzugeben.

33.1.2. Grundlagen

Die quantitative Trennung der Alkalien auf nassem Wege stellt auch heute noch eine schwierige Operation dar. Es ist eine große Zahl von Trennmethoden bekannt. Alle beruhen mehr oder weniger auf der unterschiedlichen Löslichkeit bestimmter Alkalisalze in Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen. So kann beispielsweise Natrium von Cäsium dadurch getrennt werden, daß Natriumperchlorat mit Essigester oder perchlorsäurehaltigem Alkohol usw., in denen es, im Gegensatz zum $CsClO_4$, leicht löslich ist, ausgewaschen wird. Zur Entwicklung und Überprüfung solcher Trennverfahren ist die Kenntnis der Löslichkeiten von ausschlaggebender Bedeutung.

33.1.3. Zubehör

CsCl-Lösung (inaktiv),
trägerfreie ^{137}CsCl-Lösung ($\sim 2\,\mu$c/ml),
verdünnte Perchlorsäure,
Äthylalkohol (99%ig),
Äthylalkohol (96%ig),
Amylalkohol,
Isopropylalkohol,
Essigester,
Zentrifuge mit 5 · 50-ml-Gläsern,
Rührmotoren,
1 Thermostat,
Präparateschälchen (Al),
Pipetten 1 ml,
Pipetten 5 ml,
Bechergläser 100 ml,
1 Filtriereinrichtung,
1 komplette Meßanordnung.

33.1.4. Arbeitsanleitung

Eine sehr genau bekannte Menge Cäsiumchlorid p. a. ($\sim$ 0,6 g) wird in etwa 10 ml Wasser gelöst und mit etwa 2 μc einer trägerfreien Cäsium-137-Chloridlösung versetzt. (Sulfat und Phosphationen dürfen nicht zugegen sein!) Der gut durchmischten und volumenmäßig genau bekannten Lösung entnimmt man 1 ml und verdünnt mit Wasser auf 25 cm³. Ein Milliliter dieser Mischung wird in ein Flüssigkeitszählrohr gebracht, mit 96%igem Alkohol auf die normale Füllhöhe aufgefüllt und die Zählrate der Lösung ermittelt. Aus der ursprünglichen Lösung fällt man mit einem geringen Überschuß einer 20%igen Perchlorsäure das schwerlösliche Cäsiumperchlorat aus, kühlt, filtriert und wäscht mit 50 ml Wasser (0—5 °C) und 100 ml Alkohol sehr sorgfältig nach. Zur Entfernung der von den $CsClO_4$-Kristallen eingeschlossenen Perchlorsäure löst man den Niederschlag in sehr wenig heißem Wasser, gibt noch etwas 96%igen

Alkohol zu, kühlt auf 0 °C ab und filtriert. Das nochmals mit Alkohol gewaschene $CsClO_4$ kann nun bei 150 °C getrocknet werden. Je 100 mg des so hergestellten markierten $CsClO_4$ werden mit je 25 ml der genannten Lösungsmittel (Äthylalkohol, Methylalkohol, Isobutylalkohol, Propanol und Essigester) mehrere Stunden lang bei konstanter Temperatur von 25 °C (Thermostat) intensiv gerührt. Wenn die Lösungen gesättigt sind, wird sehr sorgfältig zentrifugiert. 5 ml der überstehenden gesättigten Lösung bringt man in ein Flüssigkeitszählrohr, füllt mit Alkohol auf und bestimmt die Zählraten. Bei solchen Löslichkeitsbestimmungen müssen Filtrationen unter allen Umständen umgangen werden. Durch Adsorptionsvorgänge am Filterpapier können beträchtliche Fehler auftreten, die die Untersuchungen empfindlich stören [11]. So blieben beispielsweise bei Löslichkeitsbestimmungen des Radiumsulfats [12] 98% des gelösten Radiums am Filter adsorbiert [13]. Unter solchen Bedingungen wird natürlich jede Bestimmung der Löslichkeit illusorisch. Nach erneutem Rühren der Lösungen ist zu prüfen, ob Sättigung erreicht ist. Gegebenenfalls können die Löslichkeiten auch in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Anhand der Zählraten von Vergleichsprobe und den gesättigten Lösungen ist die Löslichkeit in mg/100 ml und Millimol/l auszurechnen.

33.1.5. Beispiel

0,224 g CsCl p. a. und etwa 2 μc Cäsium-137 in trägerfreier Form wurden in 12 ml destilliertem Wasser gelöst. 1 ml davon wurde in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Von dieser verdünnten Lösung wurde 1 ml in ein Flüssigkeitszählrohr gebracht und mit Alkohol (96%ig) aufgefüllt. (Über Füllhöhe eines Flüssigkeitszählrohres vgl. Aufgabe 29.4. Radiometrische Volumenbestimmung.)

Ermittelt wurde folgende Zählrate (Vergleichsprobe):

$$z = 12349 \text{ Imp./10 min}$$

0,224 g Cäsiumchlorid entsprechen 0,30688 g $CsClO_4$. Davon wurde $^1/_{12}$ entnommen und auf 50 ml verdünnt. Gemessen wurden demzufolge als Vergleichsprobe (auf $CsClO_4$ umgerechnet)

$$\frac{0{,}30688 \text{ g}}{12 \cdot 50} = 0{,}0005114 \text{ g} = 0{,}5114 \text{ mg } CsClO_4.$$

Es geben 0,5114 mg $CsClO_4 \rightarrow$ 12349 Imp./10 min

Das radioaktiv markierte $CsClO_4$ wurde nun nach der oben gegebenen Arbeitsanleitung hergestellt. Je 50 mg wurden über Nacht (24 Stunden) bei 25° C mit 25 ml der einzelnen Lösungsmittel (Methanol D = 0,78706, Äthanol D = 0,7855, Essigester D = 0,8943, n-Propanol D = 0,7990, Isobutanol D = 0,7993 und Aceton D = 0,7850) gerührt. Zentrifugiert wurden

die Lösungen 20 Minuten bei 4000 U/min. Von 5 ml der gesättigten Lösungen konnten folgende Zählraten im Flüssigkeitszählrohr ermittelt werden:

Methylalkohol: $z = 113610$ Imp./10 min,
Äthylalkohol: $z = 13212$ Imp./10 min,
Essigester: $z = 112$ Imp./10 min,
n-Propylalkohol: $z = 7163$ Imp./10 min,
Isobutylalkohol: $z = 8397$ Imp./10 min,
Aceton: $z = 178937$ Imp./10 min.

Die Menge des gelösten $CsClO_4$ (mg/100 ml) wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{z_{\text{Vergleichsprobe}} \cdot \text{mg } CsClO_{4\,\text{Vergleichsprobe}} \cdot 20}{z_{\text{Meßprobe}}} = \text{mg}_{CsClO_4}/100\ \text{ml}_{\text{Lösungsmittel}} .$$

Die Tabelle 47 gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 47: Löslichkeit des $CsClO_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C

Lösungsmittel	gem. z/10 min in 5 ml ges. Lösung	Löslichkeit mg/100 ml	Löslichkeit Millimol/l	Literaturwerte nach WILLARD und SCHMIDT mg/100 ml
Methanol	113610	94,00	4,000	93
Äthanol	13212	11,04	0,467	11
Essigester	112	—	—	—
n-Propanol	7163	5,98	0,253	6
Isobutanol	8397	7,04	0,299	7
Aceton	178937	148,2	6,279	150

33.2. Aufgabe

Bestimmung der Löslichkeit von Magnesiumammoniumphosphat

33.2.1. Aufgabenstellung

32.2.1.1. Man bestimme die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in Wasser bei Zimmertemperatur.
33.2.1.2. Es sollen Phosphatfällungen mit 2-, 4- und 20fachem Überschuß des Fällungsmittels durchgeführt und der zur quantitativen Ausfällung benötigte Fällungsmittelüberschuß ermittelt werden. (Die meisten Analysenvorschriften benötigen einen 10fachen Überschuß!)

33.2.2. Grundlagen

Die Bestimmung der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats erfolgt in der Weise, daß ein radioaktiv indiziertes Phosphat mit äquimolaren Mengen Fällungsmittel ausgefällt wird. Dabei bleibt eine der Löslichkeit entsprechende

Menge in Lösung. Durch eine zweite Trägerfällung gelingt es, den Rest praktisch quantitativ auszufällen und durch Aktivitätsvergleich der beiden Niederschläge die Löslichkeit des $MgNH_4PO_4$ zu ermitteln.

Zur Lösung einer bekannten Menge eines radioaktiven Phosphats B mit der Aktivität A werden a Millimole Träger B zugegeben. Mit den entsprechenden Mengen des Fällungsmittels C fällt man die schwerlösliche Verbindung D aus. Dabei wird die Lösung auf V_1 ml aufgefüllt. Der Niederschlag D wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und die Aktivität A_1 bestimmt. Ein Teil der Aktivität bleibt im Filtrat zurück. Zu diesem fügt man erneut a Millimole Träger B hinzu und fällt mit dem Reagens C den Niederschlag D aus. Dabei wird die Lösung auf V_2 ml aufgefüllt. Der 2. Niederschlag D wird abfiltriert, getrocknet und die Aktivität A_2 bestimmt.

Wenn die Löslichkeit der Substanz D X Millimol/ml beträgt, so bleiben nach der ersten Fällung XV_1 Millimol gelöst. Im Niederschlag befinden sich demzufolge $a - XV_1$ Millimol D. Die Aktivität A_1 des 1. Niederschlages stellt nur einen Teil der Gesamtaktivität A dar:

$$A_1 = A\frac{a - XV_1}{a}.$$

Nach der zweiten Fällung enthält die Lösung XV_2 und der Niederschlag $a + XV_1 - XV_2$ Millimol D. Die Aktivität des 2. Niederschlag kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$A_2 = \frac{A\,XV_1}{a} \cdot \frac{a + XV_1 - XV_2}{a + XV_1}.$$

Das Verhältnis der Aktivitäten des 1. zum 2. Niederschlag beträgt:

$$\beta = \frac{A_1}{A_2} = \frac{a^2 - X^2V_1^2}{XV_1[a + X(V_1 - V_2)]}.$$

Dann ist:

$$X = \frac{-aV_1\beta \pm \sqrt{a^2\beta^2V_1^2 + 4a^2V_1[V_1 + \beta(V_1 - V_2)]}}{2V_1[V_1 + \beta(V_1 - V_2)]}.$$

Erfolgt die Fällung immer aus gleichem Flüssigkeitsvolumen V, so vereinfacht sich die Formel wie folgt:

$$X = \frac{a(\sqrt{\beta^2 + 4} - \beta)}{2V}.$$

33.2.3. Zubehör

Radioaktive PO_4^{3-}-Lösung (trägerfrei 8000 Imp./min · ml),
inaktive Phosphatlösung (0,1 molar),
Magnesiumchloridlösung (0,1 molar),
NH_4Cl-Lösung (0,1 molar),
verdünnter Ammoniak (1 : 5),
verdünnter Ammoniak (1 : 10),
Alkohol,

Äther,
1 Pipette (1 ml),
1 Pipette (2 ml),
1 Pipette (10 ml),
Phenolphthaleinlösung,
8 Bechergläser (100 ml),
4 Bechergläser (50 ml),
1 WITTscher Topf,
1 Fritte mit Zubehör,
Filter (hart),
1 komplette Meßanordnung.

33.2.4. Arbeitsanleitung

33.2.4.1. Fällungsvorgang I. Es sollen 4 Magnesiumammoniumphosphatfällungen aus gleichen Flüssigkeitsvolumen von 50 ml unter völlig gleichen Arbeitsbedingungen, aber unter Anwendung verschiedener Fällungsmittelmengen, durchgeführt werden. Dabei sind folgende Substanzmengen bzw. Konzentrationen anzuwenden:

1.) Fällung mit äquimolaren Mengen (zur Löslichkeitsbestimmung):
Lösung 1: 1,0 ml 0,1molare PO_4^{3-}-Lösung,
1,0 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
2,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

2.) Fällung mit zweifachem Fällungsmittelüberschuß:
Lösung 2: 1,0 ml 0,1 molare PO_4^{3-}-Lösung,
2,0 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
4,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

3.) Fällung mit vierfachem Fällungsmittelüberschuß:
Lösung 3: 1,0 ml 0,1 molare PO_4^{3-}-Lösung,
4,0 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
8,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

4.) Fällung mit zwanzigfachem Fällungsmittelüberschuß:
Lösung 4: 1,0 ml 0,1 molare PO_4^{3-}-Lösung,
20,0 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
25,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

In 4 graduierte und numerierte 100-ml-Bechergläser bringt man je 1 ml inaktive Phosphatlösung. Nun wird den Lösungen eine bestimmte, vom Assistenten jeweils festzulegende Menge radioaktive (trägerfreie) Phosphatlösung zugegeben. Den Proben 1—3 werden noch 30 ml destilliertes Wasser zugefügt. In gleichlaufend numerierten 50-ml-Bechergläsern bereitet man das Fällungsmittel ($MgCl_2$- und NH_4Cl-Lösung) nach den oben angegebenen Mengen vor. Unter Rühren wird die Magnesiummixtur quantitativ zur

Phosphatlösung zugegeben. Nach der Zugabe von 3 Tropfen Phenolphthalein füllt man alle Proben mit destilliertem Wasser bis nahe an die 50-ml-Marke auf. Nun wird bis zur Rotfärbung der Lösung tropfenweise verdünnter Ammoniak (1 : 5) zugegeben. Man läßt den Niederschlag sich absetzen und filtriert nach 1—2 Stunden. Der Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak (1 : 10), Alkohol und Äther gewaschen und bei 90 °C getrocknet. Die getrockneten Substanzen einschließlich Filter werden mit Prenaband auf V2A-Schieber geklebt und gemessen (Zählrate z_1), Man säuert die Filtrate mit HCl schwach an und dampft auf etwa 35 ml ein.

33.2.4.2. Fällungsvorgang II. Nun werden die Filtrate zur 2. Fällung vorbereitet. Dazu werden den einzelnen Lösungen folgende Substanzmengen zugesetzt:

Filtrat 1: 1,0 ml 0,1 molare Phosphat-Lösung (inaktiv),
4,0 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
8,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 2: 1,0 ml 0,1 molare Phosphat-Lösung (inaktiv),
3,0 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
6,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 3: 1,0 ml 0,1 molare Phosphat-Lösung (inaktiv),
1,0 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
2,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 4: 1,0 ml 0,1 molare Phosphat-Lösung (inaktiv).

Die Filtrate werden nun stark ammoniakalisch gemacht und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Man rührt, bis sich ein gut kristalliner Niederschlag gebildet hat. Nachdem man eine Stunde gewartet hat, wird filtriert, getrocknet und, wie schon beschrieben, die Zählrate z_2 bestimmt. Da alle Fällungen aus gleichem Volumen (50 ml) erfolgen, kann die Löslichkeit X (Millimol/ml) nach

$$X = \frac{a\sqrt{\beta^2 + 4} - \beta}{2\,V}$$

berechnet werden, wobei $\beta = \frac{z_1}{z_2} = \frac{A_1}{A_2}$ ist.

Die Löslichkeit des $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ ist in Millimol/ml und mg/100 ml anzugeben.

Die Ergebnisse sind in übersichtlicher Form zusammenzustellen.

33.2.5. Beispiel

Wir haben im wesentlichen nach der unter 33.2.4. gegebenen Anleitung gearbeitet. Die folgenden Lösungen wurden zur 1. Fällung verwandt.

1.)	2,0 ml 0,052 molare PO_4^{3-}-Lösung 1,04 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung 2,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung	äquimolare Mengen zur Löslichkeitsbestimmung
2.)	2,0 ml 0,052 molare PO_4^{3-}-Lösung 2,08 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung 4,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung	zweifacher Überschuß des Fällungsmittels
3.)	2,0 ml 0,052 molare PO_4^{3-}-Lösung 4,16 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung 8,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung	vierfacher Überschuß des Fällungsmittels
4.)	2,0 ml 0,052 molare PO_4^{3-}-Lösung 20,8 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung 25,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung	zwanzigfacher Überschuß des Fällungsmittels

Alle Lösungen wurden mit destilliertem Wasser auf 49 ml aufgefüllt. Die Fällungen erfolgten mit 1 ml Ammoniak in Gegenwart von Phenolphthalein. Die Niederschläge wurden abfiltriert, gewaschen, getrocknet und die Zählraten ermittelt (z_1). Die angesäuerten Filtrate haben wir auf 40 ml eingeengt und zur 2. Fällung folgende Substanzmengen zugesetzt.

Filtrat 1: 2,0 ml 0,052 molare PO_4^{3-}-Lösung (inaktiv),
4,16 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
8,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 2: 2,0 ml 0,052 molare PO^{3-}-Lösung (inaktiv),
3,12 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
6,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 3: 2,0 ml 0,052 molare PO_4^{3-}-Lösung (inaktiv),
1,04 ml 0,1 molare $MgCl_2$-Lösung,
2,0 ml 0,1 molare NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 4: 2,0 ml 0,052 molare $PO_4{}^{3-}$-Lösung (inaktiv).

Mit Wasser wurde auf 48 ml aufgefüllt und mit Ammoniak das $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ ausgefällt. An den getrockneten Niederschlägen wurden die Zählraten (z_2) wie oben ermittelt.

Für alle Fällungen gilt:

$$a = 0{,}104 \text{ Millimol } PO_4^{3-},$$

$$V = 50 \text{ ml},$$

$$\beta = \frac{z_1}{z_2}.$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 48 zusammengestellt.

Tabelle 48: Löslichkeitsbestimmung von $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ bei 25 °C

Lösung Nr.	Mg Cl_2-Gehalt	z_1 (Imp./min)	z_2 (Imp./min)	β	X (Millimol/l)	X (mg/100 ml H_2O)
1	äquimolar	1880	260	7,23	0,281	6,88
2	2facher Überschuß	2189	48	45,60	0,052	1,28
3	4facher Überschuß	2148	16	126,35	0,0208	0,51
4	20facher Überschuß	2163	7	240,93	0,0104	0,26

Die Löslichkeit des $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ bei 25 °C beträgt

$$\underline{6{,}88 \cdot 10^{-3}\,\text{g}/100\,\text{ml}}.$$

Anmerkung

Die Löslichkeitsbestimmung kann auch in der Weise durchgeführt werden, daß der Niederschlag (aus der 1. Fällung) gelöst und im Flüssigkeitszählrohr gemessen wird. Man verzichtet auf eine 2. Fällung und mißt das Filtrat (der 1. Fällung) ebenfalls im Flüssigkeitszählrohr. Durch Anwendung einer vereinfachten Beziehung läßt sich die Löslichkeit berechnen.

Literatur

[1] HEVESY, G., und F. PANETH, Z. anorg. Chem. *82*, 323, 1913.
[2] PANETH, F., Radioelements as Indicator, New York McGraw-Hill-Books Co., 1928.
[3] ROSENBLUM, C., Chem. Rev. *16*, 991, 1935.
[4] ISHIBASHI, M., J. Chem. Soc. Japan *55*, 1070, 1934.
[5] ISHIBASHI, M., Bull. Chem. Soc. Japan *10*, 362, 1939.
[6] RUKA, R., und J. E. WILLARD, J. Phys. Coll. Chem. *53*, 351, 1949.
[7] CACCIAPUOTI, B. N., und F. FERLA, Atti acad. Lincei (Rend.) Classe sci fis. mat. nat. *28*, 385, 1938.
[8] CACCIAPUOTI, B. N., Ann. chim. appl. *29*, 166, 1939.
[9] COOLEY, R. A., und H. O. BANKS, J. Am. Chem. Soc. *73*, 4022, 1951.
[10] NEIMAN, M. B., N. B. MILLER und A. J. FEDOSSOJEWY, Doklady Akad. Nauk SSSR *75*, 719, 1950.
[11] NIKITIN und O. ERBACHER, Z. Phys. Chem. *A 158*, 231, 1932.
[12] LIND, S. C., J. E. UNTERWOOD und G. F. WHITTEMORE, J. Am. Chem. Soc. *40*, 465, 1918.
[13] NIKITIN B., und O. ERBACHER, Z. Phys. Chem. *A 158*, 216, 1932.

34. GRUPPE

SPEZIELLE UNTERSUCHUNGEN MIT LEITISOTOPEN

Einführung: Die Radionuklide werden allgemein als Leitisotope in der Form angewandt, daß man ein Element oder eine Verbindung mit ihnen indiziert. Auf Grund des empfindlichen Nachweises der radioaktiven Substanzen können solche „markierten" Stoffe zu den verschiedensten Untersuchungen verwendet werden.

Die in der Gruppe „spezielle Untersuchungen mit Leitisotopen" zusammengefaßten Aufgaben sind in ihrer Zielsetzung so verschieden, daß eine gemeinsame Einführung an dieser Stelle unzweckmäßig erscheint. Es wird daher auf eine solche Einführung verzichtet und die nötigen Bemerkungen bei den Besprechungen der Grundlagen eingefügt.

34.1. Aufgabe

Radiometrische Kaliumbestimmung

34.1.1. Aufgabenstellung

34.1.1.1. Es ist die Zählrate in Abhängigkeit vom Kaliumkarbonatgehalt verschiedener Lösungen zu bestimmen und eine Eichkurve zu zeichnen.

34.1.1.2. Der Kaliumgehalt von zwei Lösungen ist anhand der Eichkurve zu ermitteln.

34.1.1.3. Die Beeinflussung der Zählrate einer KCl-Lösung durch Fremdionenzusatz (Zinkacetat) ist zu untersuchen.

34.1.1.4. Man stelle 5—10 verschiedene Kaliumchlorid-Zinkacetat-Mischungen her und bestimme die Zählraten der einzelnen Proben. Die Messungen können mit einfachen Glockenzählrohren bei „unendlicher" Schichtdicke der Präparate erfolgen. Die Zählraten sind graphisch gegen den KCl-Gehalt der Proben darzustellen (Eichkurve).

Man bestimme den KCl-Gehalt verschiedener KCl-haltiger Salze.

34.1.1.5. Man berechne, wieviel β-Zerfälle je Minute in einem Gramm natürlichem Kalium erfolgen und bestimme die Empfindlichkeit der Meßanordnung. β-Zerfallskonstante $= (4{,}3 \pm 0{,}4)\ 10^{-10}$ a.

34.1.2. Grundlagen

In der Natur findet man neben den Elementen der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen noch eine Anzahl Elemente mit radioaktiven Isotopen. Alle diese Radionuklide haben (siehe Tabelle 49), mit Ausnahme von Kalium, Halbwertzeiten von über 10^{10} Jahren. Sie sind oft nur mit sehr empfindlichen Meßmethoden nachzuweisen. Mit Ausnahme des Kaliums kommen deshalb diese Nuklide als Leitisotope für analytische Untersuchungen nicht in Frage.

Tabelle 49: In der Natur vorkommende Radioelemente

Nuklid	Strahlenart	Halbwertzeit
^{40}K	β, γ	$1{,}4 \cdot 10^{9}$ a
^{84}Rb	β, γ	$6{,}3 \cdot 10^{10}$ a
^{138}La	β, γ	$1{,}2 \cdot 10^{11}$ a
^{150}Nd	γ	$> 5 \cdot 10^{10}$ a
^{152}Sm	α	$1 \cdot 10^{11}$ a
^{176}Cp	β, γ	$2{,}4 \cdot 10^{10}$ a
^{187}Re	β, γ	$4 \cdot 10^{12}$ a

Die radiometrische Kaliumbestimmung hat in den letzten Jahren im Kalibergbau und ähnlichen Industriezweigen große Bedeutung gewonnen.

Die natürliche Radioaktivität des Kaliums wurde von CAMPBELL und WOOD [1] im Jahre 1906 entdeckt. Zunächst wurden nur β-Teilchen nachgewiesen [2], [3], [4]. Die γ-Strahlung ist 1928 von KOHLHÖRSTER [5] nachgewiesen und zur radiometrischen Kaliumanalyse empfohlen worden [6]. Die K-Analyse kann mit festen Salzen [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14] oder in Lösung [10], [15], [16] mittels β- oder γ-Strahlenmessung durchgeführt werden. Die γ-Messungen scheiden allgemein als Schnellmethode aus, da infolge der schlechten Impulsausbeute sehr große Salzmengen (etwa 10 kg) benötigt werden. Da die Reichweite der γ-Quanten im Salz etwa 50 cm beträgt, ist den Geometrieverhältnissen (Anordnung des Salzes zum Zählrohr) besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei β-Messungen. Man kommt hier mit sehr geringen Substanzmengen aus und kann, da die Reichweite der β-Teilchen im Kaliumsalz nur etwa 0,4 cm beträgt, unendliche Schichtdicken anwenden. Wegen der geringen spezifischen Aktivität der Kaliumsalze muß man darauf achten, daß möglichst hohe Meßausbeuten erzielt werden können. Bei Messungen an festen Proben kann dem dadurch Rechnung getragen werden, daß besonders große Spezialzählrohre zur Anwendung kommen. Mit solchen Spezialgeräten läßt sich bei einer Meßdauer von 5 Minuten eine Analysengenauigkeit von $\pm 0{,}5\%$ erzielen. Die Tatsache, daß die gemessenen Impulszahlen über weite Bereiche streng proportional dem prozentualen Kaliumgehalt sind und Fremdsubstanzen selbst mit hohen Atomgewichten bei einem prozentualen Anteil von 50% diese Linearität nicht stören [10], unterstreicht den Vorteil solcher Messungen

ganz besonders. Sehr wichtig ist die feinste Pulverisierung der Analysensubstanz, da ungleichmäßige Kornverteilung beträchtliche Intensitätsschwankungen zur Folge hat.

Analysen von K-haltigen Lösungen mittels Eintauchzählrohren zeigten ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zwischen der Strahlenintensität und der Konzentration (bei nicht allzu großer Dichteänderung!). Arbeitet man mit Schichtdicken (der Lösung), die über der Sättigungsschicht liegen, so stören Fremdsubstanzen mit hohem Atomgewicht die Impulsausbeute nicht, wenn die Dichte im Bereich von 1—1,1 liegt. Für Schichtdicken von 0,33 cm beträgt die Sättigung für die Kalium-β-Aktivität 98% (Zählrohrfenster 30 mg/cm^2). Bei sehr genauen Bestimmungen des Kaligehaltes müssen Beimischungen von Fremdsalzen, die größere Dichteschwankungen verursachen, berücksichtigt werden. Es können sich dann erhebliche Abweichungen in der Proportionalität zwischen gemessener Zählrate und dem Kaliumgehalt ergeben.

Natürliches Kalium besteht aus drei Isotopen [17], [18], [19]:

^{39}K mit einem Anteil von 93,260%,
^{40}K mit einem Anteil von 0,011%,
^{41}K mit einem Anteil von 6,729%.

Von diesen drei Isotopen ist nur das Kalium-40 radioaktiv. Es zerfällt mit einer Halbwertzeit von 1,3 · 10^9 Jahren. Etwa 88% der Zerfallsprozesse führen unter β^--Emission (Maximalenergie = 1,325 MeV) zum Kalium-40. 12% gehen durch K-Einfang in Argon-40 über. Dabei wird eine γ-Strahlung von 1,46 MeV emittiert (Zerfallsschema Abb. 160).

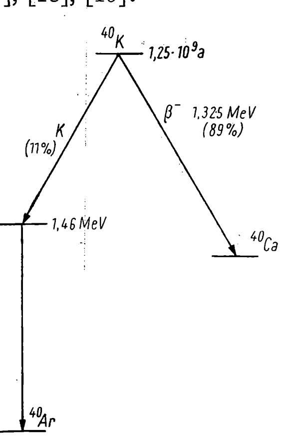


Abb. 160.
Kalium-40-Zerfallsschema

Da die Isotopenzusammensetzung des Kaliums unabhängig vom Fundort stets gleich ist [20], kann man die vom ^{40}K ausgesandte β-Strahlung zur quantitativen Bestimmung des Kaliumgehaltes von Kalisalzen oder kaliumhaltigen Lösungen benutzen. Solche Methoden sind für den Kalibergbau, die Zementindustrie und andere Kaliumsalze verarbeitenden Industrien von Interesse. Sie eignen sich infolge der Einfachheit des radiometrischen Verfahrens für industrielle Schnellbestimmungen und sind, da das Verfahren auch unter Tage angewendet werden kann, den üblichen Methoden überlegen. Nach Gübeli und Stammbacher [10] zeigen die Zählraten im Sättigungsbereich eine exponentielle Abhängigkeit von der Dichte der Lösung. Es gilt die Gleichung

$$z_{(a,\varrho)} = f_1 \cdot a \cdot e^{-f_2 \varrho};$$

z = Zählrate,
a = Konzentration der Lösung,
ϱ = Dichte der Lösung,
f_1, f_2 = zählrohrabhängige Größen.

Wird der Logarithmus der Zählrate gegen die Dichte aufgetragen, so erhält man eine Gerade, aus deren Neigung man f_2 bestimmen kann.

Man kann dann f_1 mit Hilfe der obigen Gleichung ausrechnen, wenn die Zählrate einer Lösung bekannter Konzentration bestimmt ist.

34.1.3. Zubehör

100 g Kaliumacetat,
10 g Kaliumchlorid p. a.,
20 g Zinkacetat,
10 Meßkolben (50 ml),
2 Meßpipetten (10 und 15 ml),
1 Meßpipette (30 ml),
10 Al-Meßschälchen,
1 Reibschale,
10 Bechergläser (50 ml),
1 Kochplatte,
1 Analysenwaage,
1 komplette Meßanordnung.

34.1.4. Arbeitsanleitung

34.1.4.1. Kaliumbestimmung mit dem Flüssigkeitszählrohr

a) *Aufnahme einer Eichkurve:* Zunächst sind Einsatz- und Arbeitsspannung des Flüssigkeitszählrohres zu ermitteln.
Man bereite sich eine bei 20 °C nahezu gesättigte Kaliumacetatlösung. Durch Verdünnung dieser Lösung werden 6—8 Lösungen verschiedenen K-Gehaltes hergestellt und im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Meßdauer ist so groß zu wählen, daß etwa 10000 Impulse je Lösung registriert werden! In einer Eichkurve werden die Ergebnisse graphisch dargestellt (Abszisse: CH_3COOK in Prozent; Ordinate: Zählrate in Imp./10 min). Es ist ratsam, die Messungen mit den stark verdünnten Lösungen zu beginnen. (Warum?) Man achte darauf, daß immer die gleiche Flüssigkeitsmenge eingefüllt wird. (Vergleiche Versuch 29.4.) Nach jeder Messung muß der Nullwert (mit destilliertem Wasser) bestimmt werden! Ebenso soll vor jeder Messung das Zählrohr mit der zu messenden Lösung gut ausgespült werden.

b) *Kaliumanalyse:* Die verschiedenen Analysenlösungen werden, wie oben beschrieben, in das Flüssigkeitszählrohr gebracht und gemessen. Anhand der Zählrate läßt sich der Kaliumacetatgehalt (Gew.-%) der Analysenlösungen aus der Eichkurve ablesen.

c) *Einfluß von fremdionigen Zusätzen auf die Zählrate:* In 30 ml einer etwa 30%-igen Kaliumacetatlösung werden je 2, 4, 6, 8, 10 und 12 g Zinkacetat gelöst und die einzelnen Lösungen im Flüssigkeitszählrohr gemessen. (Wegen der einfacheren Berechnung ist es ratsam, genau das doppelte

Volumen einer Zählrohrfüllung vorzulegen.) Infolge der leichten Hydrolyse des Zinkacetats kann ZnO ausfallen. (Bei Zugabe von 1—2 Tropfen Eisessig und gelindem Erwärmen wird bald eine klare Lösung erhalten.)

Die Ergebnisse sind graphisch darzustellen. Abszisse: Gramm Zinkacetat je Zählrohrfüllung (15 ml); Ordinate: Zählrate.

34.1.4.2. Kalibestimmung in festen Salzen

a) *Eichkurve:* Obwohl allgemein zur K-Bestimmung in Salzen Spezialzählrohre verwendet werden, lassen sich bei sehr guten Geometrieverhältnissen Salze mit relativ hohem Kaliumgehalt auch mit gewöhnlichen Glockenzählrohren analysieren.
Dazu stelle man 5—10 Mischungen verschiedener Zusammensetzung aus KCl und $Zn(ac)_2$ her. Diese werden fein pulverisiert und auf große Al-Meßschälchen gebracht. Gemessen wird mit unendlicher Schichtdicke; d. h., es müssen mindestens 0,4 g/cm² aufgebracht werden. Die ermittelten Zählraten werden gegen Gewichtsprozent KCl graphisch dargestellt. Es muß darauf geachtet werden, daß die Substanzen gut durchgemischt, fein pulverisiert und mit gleichmäßiger Schüttdichte aufgebracht werden.

b) *Kalianalyse:* Die zu analysierenden Kalisalze werden wie oben behandelt und unter völlig gleichen Bedingungen gemessen. Der KCl-Gehalt dieser Proben wird anhand der Zählraten aus der Eichkurve entnommen.

34.1.5. Beispiel

34.1.5.1. Messungen mit dem Flüssigkeitszählrohr

a) Durch Verdünnung einer 30%igen Kaliumacetatlösung (Tabelle 50) wurden mehrere Vergleichslösungen hergestellt.

Tabelle 50: Kaliumgehalt, Dichte und Zählrate von Kaliumacetatlösungen verschiedener Konzentrationen

Gewichts-% CH_3COOK der Lösung	Gewichts-% Kalium der Lösung	Dichte der Lösung D^{20}	ermittelte Zählrate (Imp./10 min)
30	11,5	1,310	1741
27	10,33	1,270	1566
24	9,2	1,245	1396
21	8,04	1,220	1217
18	6,9	1,195	1044
15	5,74	1,170	871
12	4,59	1,135	695
9	3,45	1,100	523
6	2,3	1,070	348
3	1,15	1,035	174

Aus den Werten der Tabelle 50 wurde die in Abb. 161 dargestellte Eichkurve in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Kaliumacetat, den Gewichtsprozenten Kalium und der Dichte aufgestellt.

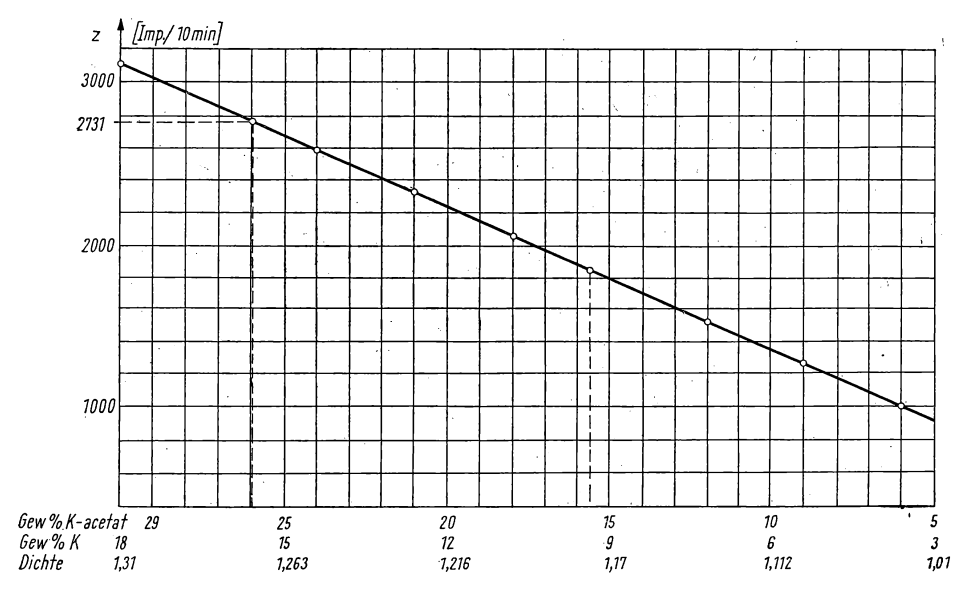


Abb. 161. Eichkurve zur Kaliumanalyse in Lösung. Abhängigkeit der Zählrate von den Gewichtsprozenten K-acetat, dem K-gehalt und der Dichte

Analysenbeispiel:

Zwei Lösungen mit 10 bzw. 6%igem Kaliumgehalt wurden radiometrisch analysiert.

Lösung 1:

$z = 1509$ Imp./10 min $= 26\%$ K-acetat $= 9{,}96\%$ K; theor. Wert 10%.

Lösung 2:

$z = 903$ Imp./10 min $= 15{,}5\%$ K-acetat $= 5{,}95\%$ K; theor. Wert 6%.

b) Zählrate in Abhängigkeit von Zinkacetatzusätzen.
Um den Einfluß von Fremdionen auf die Zählrate einer Kaliumacetatlösung näher zu untersuchen, haben wir die in der Tabelle 51 aufgeführten Lösungen mit verschiedenem Zinkacetatgehalt hergestellt und in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen.

Tabelle 51: Einfluß von Fremdionen auf die Zählrate kaliumhaltiger Lösungen

Volumen (ml)	CH_3COOK-Gehalt (g)	Zinkacetatgehalt (g)	Zählrate (Imp./10 min)
15	4,5	—	1699
15	4,5	1	1680
15	4,5	1,5	1660
15	4,5	2	1659
15	4,5	2,5	1649
15	4,5	3	1638
15	4,5	4	1619
15	4,5	5	1592

Wie auch Abb. 162 zeigt, besteht nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Zählrate vom Zinkacetatgehalt.

34.1.5.2. Analyse durch Aktivitätsmessungen an festen Kaliumsalzen. Es wurden verschiedene Kaliumchlorid-Zinkacetat-Mischungen hergestellt und in „unendlicher" Schichtdicke mit einem Glockenzählrohr gemessen (Tabelle 52). Die Oberfläche der Präparate betrug 6,2 cm².

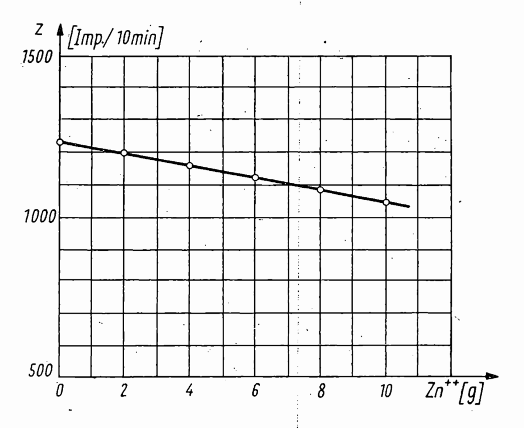


Abb. 162.
Zählrate einer 30%igen Kaliumacetatlösung in Abhängigkeit vom Zinkacetatgehalt

Tabelle 52: Zählrate in Abhängigkeit von der Salzzusammensetzung

Salzzusammensetzung (g)		Zählrate (Imp./min)
Kaliumchlorid	Zinkacetat	
1	—	2298
3	1	1734
2	1	1502
1	1	1146
1	2	708
1	3	518
1	4	458

Wenn man diese Ergebnisse in einem Diagramm darstellt (Abb. 163), so findet man ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen KCl-Gehalt und Zählrate.

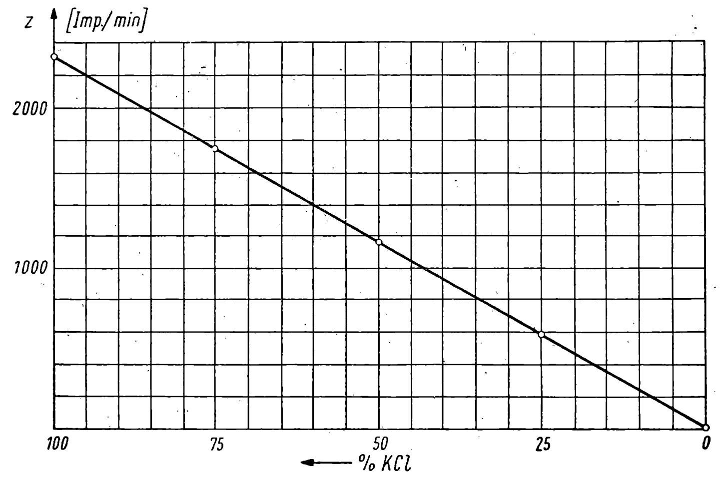


Abb. 163. Eichkurve zur KCl-Analyse in festen Proben. Kaliumchloridgehalt in Abhängigkeit von der Zählrate

Kaliumempfindlichkeit des Flüssigkeitszählrohres (*Impulsausbeute*): 1 g natürliches Kalium enthält

$$\frac{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}011 \cdot 89}{39{,}1 \cdot 10^2 \cdot 10^2} = 1{,}507 \cdot 10^{18}\ {}^{40}\text{K-Atome},$$

die mit $T_{1/2}$ von $1{,}25 \cdot 10^9$ Jahren durch β-Zerfall in ^{40}Ca übergehen.

In einer Minute zerfallen davon

$$\frac{0{,}693 \cdot 1{,}507 \cdot 10^{18}}{1{,}25 \cdot 10^9 \cdot 5{,}25 \cdot 10^5} = 1{,}582 \cdot 10^3 = 1582 \text{ Atome/g K}.$$

Eine Zählrohrfüllung (15 ml) der 30%igen Kaliumacetatlösung enthält:

$$15 \cdot 1{,}31 \cdot 0{,}3 \cdot \frac{39{,}1}{217{,}1} = 2{,}26 \text{ g Kalium}.$$

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 53 zusammengestellt.

Tabelle 53: Kaliumempfindlichkeit eines Flüssigkeitszählrohres in Abhängigkeit von der Konzentration

Gew.-% Lösung K-Acetat	g K	Zerfälle/min	Zählrate (Imp./min)	Reg. Aktivität (%)
30	2,26	3575	271	7,57
24	1,72	2721	215	7,9
18	1,24	1961	162	8,26
12	0,78	1234	107	8,7
6	0,37	586	55	9,3

Mit zunehmender Verdünnung wird das Verhältnis absolute Zerfälle zu registrierten Zerfällen immer kleiner, d. h., die Ausbeute wird besser.

34.2. Aufgabe

Bestimmung der Oberfläche von kristallinem Strontiumsulfat

34.2.1. Aufgabenstellung

Ermittlung der Oberfläche von 1 g frisch ausgefälltem $SrSO_4$ unter Verwendung von ^{90}Sr nach der Oberflächen-Austauschmethode.

34.2.2. Grundlagen

Die Kenntnis der Oberflächen fester Substanzen ist für viele chemische Untersuchungen (Reaktionen in fester Phase, Kontaktsubstanzen, Katalysatoren usw.) von großer Bedeutung. Infolge der oft sehr großen Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenbeschaffenheit von pulverförmigen Substanzen sind exakte Oberflächenbestimmungen sehr schwierig. Neben der Vielzahl allgemeiner Methoden hat man auch zwei radioaktive Bestimmungsmethoden erfolgreich einsetzen können (Emanationsmethode, Oberflächenaustausch-Reaktionsmethode) [21], [22].

Die Oberflächenbestimmung nach der Isotopenaustauschreaktion ist von PANETH und VORWERK [23] im Jahre 1922 eingeführt worden. Sie bestimmten die Oberfläche von $PbSO_4$ mittels ThB, einem radioaktiven Bleiisotop. Wird ein Salz mit einer gesättigten Lösung (desselben Salzes), die mit einem Radioelement markiert ist, geschüttelt, so erfolgt zunächst ein Austausch zwischen den markierten Ionen der Lösung und den Atomen der Kristalloberfläche. Durch Rekristallisation und Diffusion können die an der Oberfläche ausgetauschten Atome in das Innere der Kristalle gelangen. Erfolgt der Isotopenaustausch an der Kristalloberfläche sehr rasch, so daß die Diffusions- und Rekristallisationsvorgänge vernachlässigbar klein sind, so stellt sich ein Pseudoaustauschgleichgewicht ein. Dann ist das Verhältnis des Tracers an der Kristalloberfläche zum Tracer in Lösung gleich dem Verhältnis der Gesamtsubstanz in der Oberfläche zu der in Lösung.

Für den Fall $PbSO_4 + ThB$ gilt die Gleichung:

$$\frac{\text{ThB in der Oberfläche}}{\text{ThB in der Lösung}} = \frac{\text{Pb in der Oberfläche}}{\text{Pb in der Lösung}}$$

Ist die Gesamtaktivität des ThB bekannt, so läßt sich das ThB in der Lösung durch Aktivitätsmessung bestimmen und der Anteil in der Kristalloberfläche berechnen. Wenn der Bleigehalt der Lösung bekannt ist, kann auch der Bleigehalt der Kristalloberfläche berechnet werden. Aus den erhaltenen Werten kann — wie gezeigt wird — die Oberfläche eines Niederschlages ermittelt werden.

Neben dieser sogenannten „direkten Methode“, bei der immer ein isotopes Radionuklid eingesetzt wird, läßt sich die Oberfläche von kristallinen Niederschlägen auch nach der „*indirekten radioaktiven Methode*“ [24], [25] bestimmen. Es konnte gezeigt werden, daß auch mit nichtisotopen Radioelementen ein Austausch wie oben erfolgen kann. Bedingung ist allerdings, daß das aktive Salz mit den zu untersuchenden Kristallen isomorph ist. So sind z. B. $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ bzw. $BaSO_4$ isomorph, d. h., zur Oberflächenbestimmung von $SrSO_4$ bzw. $BaSO_4$ können ThB oder Ra als Leitisotope Verwendung finden [26]. Für den Austausch $SrSO_4 \leftrightarrows Pb^{++}$ gilt die Beziehung:

$$SrSO_{4(\text{Oberfl.})} + Pb^{++}_{(\text{Lösung})} \rightleftarrows PbSO_{4(\text{Oberfl.})} + Sr^{++}_{(\text{Lösung})}$$

und

$$\frac{\text{Pb in der Oberfläche}}{\text{Pb in der Lösung}} = K\left(\frac{\text{Sr in der Oberfläche}}{\text{Sr in der Lösung}}\right);$$

K = konst. = Verhältnis der Löslichkeitskonstanten der beiden Sulfate.

In der Gleichung tritt also noch eine systemabhängige Konstante auf.

Bei genauen Messungen, sowohl nach der direkten wie nach der indirekten Methode, müssen noch Faktoren, wie Adsorptionsvorgänge [27], Austauschgeschwindigkeit [28], Art der Markierung [29], Alter des kristallinen Niederschlages [30], [31], [32], Temperatur, radioaktive Folgeprodukte usw., berücksichtigt werden.

Wird ^{90}Sr zur direkten Oberflächenbestimmung von $SrSO_4$ verwandt, so muß die Aktivität des radioaktiven Folgeproduktes berücksichtigt werden.

$$^{90}Sr \xrightarrow[27{,}7\,a]{\beta} {}^{90}Y \xrightarrow[64{,}03\,h]{\beta} {}^{90}Zr \text{ (stabil)}.$$
$$0{,}545\text{ MeV} \qquad 2{,}26\text{ MeV}$$

^{90}Y bildet sich in einem frisch abgetrennten Sr-Präparat sehr schnell nach, so daß die Zählraten korrigiert werden müssen. Im allgemeinen beträgt die adsorbierte ^{90}Sr-Menge

$$\%\,^{90}Sr\text{ (adsorbiert)} = \frac{\text{Imp./min des adsorbierten }^{90}Sr}{\text{Imp./min der }^{90}Sr\text{-Ausgangslösung}} \cdot 100\,\%.$$

Nach Singleton und Spinks [33] gilt die korrigierte Beziehung

$$\%\,^{90}Sr\text{ (adsorbiert)} = 100 - F_2\left[\frac{100\,R}{F_3} - k\left(\frac{100}{F_1} - 100\right)\right]\%;$$

F_1 = Korrekturfaktor für die Zeit zwischen ^{90}Sr-Abtrennung bis Zentrifugation,

F_2 = Korrekturfaktor für die Zeit zwischen Zentrifugation und Meßbeginn,

F_3 = Korrekturfaktor für die Zeit zwischen ^{90}Sr-Abtrennung und Meßbeginn,

k = Faktor, der sich aus der Tatsache, daß ein Teil der Yttrium-90-Aktivität an den Kristallen adsorbiert wird, ergibt. Er soll im Versuch 0,96 betragen.

$$R = \frac{\text{Restaktivität der Lösung (Imp./min)}}{\text{Aktivität der Originallösung (Imp./min)}}.$$

Hat man auf diese Weise die an der $SrSO_4$-Oberfläche adsorbierten Strontium-90-Anteile in Prozent berechnet, so läßt sich das an der Oberfläche von 1 g $SrSO_4$ befindliche Strontium (in g) folgendermaßen ermitteln:

$$\text{g Sr pro g } SrSO_{4(\text{Oberfläche})} = \frac{\%\,{}^{90}\text{Sr adsorbiert}}{100\,\% - \%\,{}^{90}\text{Sr ads.}} \cdot \frac{\text{g Sr in Lösung}}{\text{g } SrSO_4\text{-Niederschlag}}.$$

Die Zahl der Strontiumatome bzw. der Strontiumsulfatmoleküle an der $SrSO_4$-Oberfläche ist dann:

$$\text{Sr-Atome pro g/} SrSO_{4\,(\text{Oberfläche})} = \frac{\text{g Sr pro g } SrSO_{4\,(\text{Oberfläche})}}{\text{Atomgewicht des Sr}} \cdot L_N;$$

L_N = LOSCHMIDTsche Zahl.

Das von einem $SrSO_4$-Molekül eingenommene Volumen beträgt

$$\frac{\text{Mol-Gewicht } SrSO_4}{\text{Spez. Gewicht} \cdot L_N} = \frac{183{,}69}{3{,}96 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}} = 77 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3.$$

Die effektive Moleküloberfläche beträgt dann

$$(77 \cdot 10^{-24})^{2/3} = 18{,}1 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

Für 1 g $SrSO_4$ ist schließlich die effektive Oberfläche:

$$\text{Anzahl der Sr-Atome/g } SrSO_{4(\text{Oberfläche})} \cdot 18{,}1 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

34.2.3. Zubehör

$SrCl_2$-Lösung (3 molar),
$Sr(NO_3)_2$,
verdünnte H_2SO_4 (8 n),
^{90}Sr-Lösung,
Yttriumchlorid,
10%ige Na_2CO_3-Lösung,
Eisessig,
1 Thermostat,
1 Rührmotor mit Rührer,
1 250-ml-Kolben,
1 Weithalsflasche (250 ml),
Pipetten (2, 5, 15 ml),
Bechergläser (15 ml),
Glasfiltertiegel G 4,
1 Zentrifuge,
Al-Meßschälchen,
1 Infrarotlampe,
1 komplette Meßanordnung.

34.2.4. Arbeitsanleitung

34.2.4.1. Herstellung der Lösungen. Die verwendeten Lösungen und Salze sollen für jeden Versuch immer frisch hergestellt werden.

Herstellung von Strontiumsulfat: 20 g Strontiumchlorid (p. a.) werden in 200 ml destilliertem Wasser gelöst. Man rührt die Lösung und gibt langsam 50 ml einer 8 n Schwefelsäure zu. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abdekantiert. Es muß noch 5—6mal mit etwa 120 ml destilliertem Wasser gewaschen werden (10—20 Minuten Rühren). Der gewaschene Niederschlag wird nun in eine 200 ml Weithalsflasche gegeben und auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Bei Probenentnahme wird diese Lösung mit einem Rührwerk gut gerührt (Suspension) und während des Rührens mit einer Pipette (5 ml) ein Teil schnell abpipettiert. Zur Bestimmung des $SrSO_4$-Gehaltes der Suspension werden zweimal 5 ml abpipettiert, in G4-Glasfiltertiegel gegeben und bei 120 °C getrocknet und gewogen.

Herstellung einer gesättigten Strontiumsulfatlösung: Etwa 15 ml der $SrSO_4$-Suspension werden in einem 500-ml-SCHOTT-Kolben mit 300—400 ml aqua dest. etwa 1 Tag bei konstanter Temperatur von 25 °C gerührt. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat (1—3 Stunden), kann die überstehende Lösung abgesaugt und verwendet werden.

Die Löslichkeit von $SrSO_4$ in Wasser bei 25 °C beträgt 118 mg/l.

Herstellung der ^{90}Sr-*Lösung:* Vor jedem Versuch muß die ^{90}Y-Aktivität vom ^{90}Sr abgetrennt werden. Dazu gibt man etwa 5 μc ^{90}Sr/^{90}Y in ein kleines Zentrifugenglas (5 ml). Nachdem noch 0,5 mg Yttriumchlorid und 0,5 mg Strontiumchlorid als Träger zugegeben sind, wird die Lösung auf etwa 0,5—1 ml aufgefüllt. Mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure wird $SrSO_4$ ausgefällt, 15 Minuten in der Wärme gerührt, abzentrifugiert und zweimal mit kaltem Wasser gewaschen. Nachdem man den Niederschlag 10 Minuten mit 0,25 ml heißer (90 °C) 10%iger Natriumkarbonatlösung behandelt und mit warmem Wasser gewaschen hat, löst man den Niederschlag in 2—3 Tropfen verdünnter heißer Essigsäure. Diese Strontiumacetatlösung wird zur Oberflächenbestimmung verwendet (Zeitpunkt der Trennung notieren!).

Korrektur der Zählraten: Da während der Versuchsdauer eine bestimmte ^{90}Y-Aktivität nachgebildet wird, müssen die während des Versuches ermittelten Zählraten in Abhängigkeit von der Zeit nach erfolgter ^{90}Sr-^{90}Y-Trennung korrigiert werden. Dazu trennt man von etwa 1 μc ^{90}Sr die Tochteraktivität, wie oben beschrieben, ab. 1—2 Tropfen dieser Sr-Acetatlösung bringt man auf ein V2A-Meßschälchen, dampft mit einer UR-Lampe zur Trockene ein und verfolgt den Aktivitätsanstieg etwa 4—10 Stunden. Die Zählraten werden graphisch (Aktivität gegen Zeit) dargestellt. Man extrapoliert auf den Zeitpunkt Null (Zeitpunkt der Abtrennung) und bestimmt die Korrekturfaktoren F:

$$\frac{z_{(t=0)}}{z_{(t)}} = F .$$

34.2.4.2. Durchführung des Versuches: Zu 20 ml der gesättigten $SrSO_4$-Lösung gibt man 2—3 Tropfen der frisch vom ^{90}Y abgetrennten

^{90}Sr-Aktivität und mischt gut durch. 2 ml davon werden abpipettiert und auf einem Al- bzw. V2A-Präparateschälchen zur Bestimmung der ^{90}Sr-Aktivität der Originallösung eingedampft. 15 ml dieser Lösung werden in einem 50-ml-Zentrifugenglas mit 5 ml der $SrSO_4$-Suspension etwa 10 Minuten geschüttelt oder gerührt. Man zentrifugiert und bringt 2 ml der überstehenden Lösung auf ein Präparateschälchen. Von beiden Präparaten werden die Zählraten mit einem Glockenzählrohr ermittelt. Es muß darauf geachtet werden, daß die Zeitpunkte Sr/Y-Trennung, Zentrifugation und Meßzeit genau registriert werden. Man ermittelt die Korrekturfaktoren und berechnet die Oberfläche des $SrSO_4$-Niederschlages. Die Aktivitätsmessungen können auch mit Flüssigkeitszählrohren ausgeführt werden.

34.2.5. Beispiel

34.2.5.1. Bestimmung des ^{90}Y-Anstieges in einem frisch abgetrennten ^{90}Sr-Präparat. Aus einer Lösung mit etwa 0,5 μc ^{90}Sr, das sich mit ^{90}Y im Gleichgewicht befand, wurde, wie oben beschrieben, das ^{90}Y abgetrennt und auf einem Al-Schälchen zur Aktivitätsmessung gebracht. In der Tabelle 54 sind die Meßwerte und Korrekturfaktoren zusammengestellt.

Tabelle 54: Aktivitätsanstieg eines ^{90}Sr-Präparates

Zeit t nach der Trennung (h)	Gemessene Aktivität: z (Imp./min)	Korrekturfaktoren F $\frac{z\,(t=0)}{z\,(t)}$
0,0	8442	1,000
0,5	8519	0,990
1,0	8604	0,981
1,5	8699	0,968
2,0	8791	0,959
2,5	8862	0,951
3,0	8968	0,940
3,5	9041	0,933
4,0	9104	0,925
4,5	9188	0,917
5,0	9258	0,910
6,0	9421	0,895
7,0	9560	0.882
8,0	9691	0,871
9,0	9808	0,860
10,0	9912	0,852
11,0	10006	0,848

In der Abb. 164 sind die Meßwerte noch einmal graphisch dargestellt. Aus dieser Darstellung sind die Werte für die Korrekturfaktoren zur Berechnung der an der $SrSO_4$-Oberfläche adsorbierten ^{90}Sr-Menge (in %) entnommen.

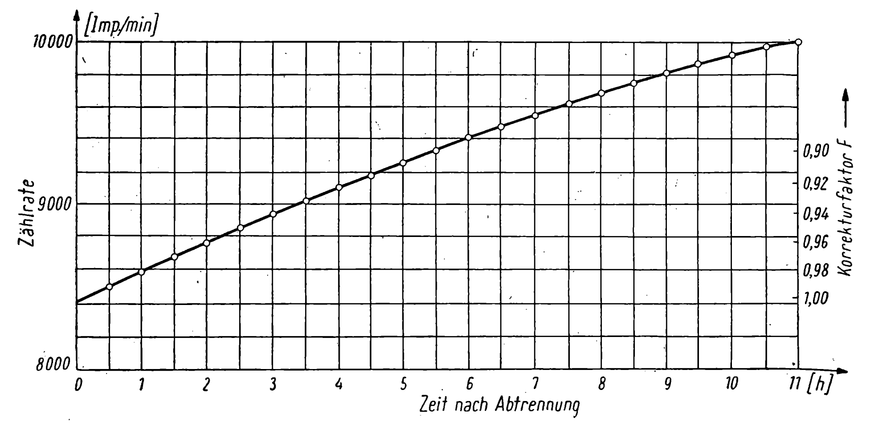


Abb. 164. Aktivitätsanstieg eines frisch abgetrennten Strontium-90-Präparates in Abhängigkeit von der Zählrate und dem Korrekturfaktor F

34.2.5.2. Meßergebnisse. Die Aktivität von 2 ml Originallösung betrug 8870 Imp./min. Die Aktivität von 2 ml der Austauschlösung (nach 10 Minuten) betrug 3274 Imp./min.

Zeitpunkt der ^{90}Y-Abtrennung 14^{00} ($t = 0$),
Zeitpunkt des Zentrifugierens 16^{00} ($t = 2$ h),
Zeitpunkt der Aktivitätsmessungen 17^{00} ($t = 3$ h).

Die korrigierte Zählrate der Originallösung beträgt

$$0{,}75 \cdot 8870 = 6652 \text{ Imp./min.},$$

$$R = \frac{3274}{6652} = 0{,}493,$$

$$\% \, ^{90}\text{Sr adsorbiert} = 100 - F_2 \left[\frac{100\,R}{F_3} - k \left(\frac{100}{F_1} - 100 \right) \right].$$

Aus der Tabelle 54 bzw. Abb. 164 findet man

$F_1 = 0{,}959$ (für $t = 2$ h),
$F_2 = 0{,}980$ (für $t = 1$ h),
$F_3 = 0{,}940$ (für $t = 3$ h),

$$\begin{aligned} \% \, ^{90}\text{Sr adsorbiert} &= 100 - 0{,}98 \left[\frac{100 \cdot 0{,}493}{0{,}94} - 0{,}96 \left(\frac{100}{0{,}959} - 100 \right) \right] \\ &= 100 - 0{,}98\,(52{,}5 - 4) \\ &= 100 - 47{,}6 \\ &= 52{,}4. \end{aligned}$$

Das an der Oberfläche von 1 g $SrSO_4$ vorhandene Strontium läßt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\text{g Sr pro g } SrSO_{4\,(\text{Oberfläche})} = \frac{\%\ ^{90}\text{Sr (adsorbiert)}}{100\% - \%\ ^{90}\text{Sr adsorb.}} \cdot \frac{\text{g Sr in Lösung}}{\text{g } SrSO_4 \text{ im Niederschlag}}.$$

In den 20 ml der verwandten gesättigten $SrSO_4$-Lösung befinden sich

$$\frac{20}{1000} \cdot 0{,}118 \cdot \frac{87{,}63}{183{,}69} = 11{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{g Sr}.$$

Der $SrSO_4$-Gehalt der verwendeten Suspension betrug 1,10 g. Es sind dann

$$\frac{52{,}4}{100 - 52{,}4} \cdot \frac{11{,}1 \cdot 10^{-4}}{1{,}10} = 11 \cdot 10^{-4}\ \text{g Sr/g } SrSO_4$$

vorhanden.

Die Anzahl der Sr-Atome bzw. $SrSO_4$-Moleküle an der Oberfläche von 1 g $SrSO_4$ berechnet sich nach

$$\frac{11 \cdot 10^{-4}}{87{,}63} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = \underline{7{,}55 \cdot 10^{18}\ \text{Sr-Atome/g } SrSO_{4\,(\text{Oberfläche})}}.$$

Ein $SrSO_4$-Molekül nimmt ein Volumen von

$$77 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3$$

ein. Die Fläche, die eine Seite eines Moleküls einnimmt (bei Annahme eines Raumgitters), ist

$$(77 \cdot 10^{-24})^{2/3} = 18{,}1 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

Die effektive Oberfläche von 1 g $SrSO_4$ beträgt somit

$$7{,}55 \cdot 10^{18} \cdot 18{,}1 \cdot 10^{-16} = \underline{13\,900\ \text{cm}^2}.$$

Literatur

[1] CAMPBELL, N. R., und A. WOOD, Proc. Cambr. Soc. *14*, 15, 1906.
[2] LEVIN, M., Phys. Z. *9*, 248, 1908.
[3] ELSTER, J., und H. GEITEL, Phys. Z. *11*, 275, 1910.
[4] THIRRING, H., Phys. Z. *14*, 406, 1913.
[5] KOHLHÖRSTER, W., Naturwiss. *16*, 28, 1928.
[6] LUTZ, W., Beitr. angew. Geophysik *10*, 273, 1943; *11*, 55, 1944.
[7] GLEDITSCH, E., und T. GRAF, Phys. Rev. *72*, 640, 1947.
[8] BILTZ, W., und ZIEGERT, Phys. Z. *29*, 197, 1928.
[9] SCHEEL, K. E., Angew. Chem. *66*, 102, 1954.
[10] GÜBELI, O., und K. STAMMBACHER, Helv. chim. Acta *34*, 1245, 1951.
[11] RUSSEL, O. J., Brit. J. Appl. Phys. 3, 47, 1952.
[12] GANDIN, A. M., und J. H. PANNEL, Analyt. Chem. *20*, 1154, 1948.
[13] FRIEDMANN, H., Engng. Mining J. *152*, 90, 1951.
[14] DRESIA, H., Z. anal. Chem. *144*, 81, 1955.
[15] FENN, BALE und MULLINS, J. Gen. Physiol. *25*, 345, 1942.
[16] BARNES, R. B., und D. J. SALLEY, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. *15*, 4, 1943.
[17] BREWER, A. K., Phys. Rev. *48*, 640, 1935.
[18] NIER, A., Phys. Rev. *48*, 283, 1935.
[19] BIRCK, F., Geophys. Res. *56*, 107, 1951.
[20] BREWER, A. K., und LASNITZKY, Nature *149*, 357, 1942.
[21] SCHÖNFELD, T., und E. BRODA, Atompraxis, Heft 3, 17, 1957.
[22] ZIMEN, K., Z. Phys. Chem. *192*, 1, 1943.
[23] ZIMEN, K., Arkiv. Kemi, Mineral. Geol. A 21, No. 17, 1946.
[24] PANETH, F., und W. VORWERK, Z. Phys. Chem. *101*, 445, 1922.
[25] PANETH, F., und W. THIMANN, Ber. *57*, 1215, 1924.
PANETH, F., Radioelements as indicators McGraw-Hill Book Company Inc. New York and London 1928.
[26] SIEGEL, J. M., J. Am. Chem. Soc. *68*, 2411, 1946.
[27] KOLTHOFF, I., und E. EGGERTSEN, J. Am. Chem. Soc. 62, 2125, 1940.
[28] IMRE, L., Kolloid-Z. *99*, 147, 1942.
[29] STOW, R., und J. SPINKS, J. Chem. Phys. *17*, 744, 1949.
[30] IMRE, L., Kolloid-Z. *106*, 39, 1944.
[31] LANGER, A., J. Chem. Phys. *11*, 11, 1943.
[32] KOLTHOFF, I., und C. ROSENBLUM, J. Am. Chem. Soc. *55*, 2656, 1933.
[33] SINGLETON, R. H., und J. W. T. SPINKS, Can. J. Research *27B*, 239, 1949.

XIII. KAPITEL: KOHLENSTOFF-14

35. GRUPPE

DIE ARBEIT MIT KOHLENSTOFF-14

Einleitung: Vom Kohlenstoff kennt man 5 Isotope mit den Massenzahlen 10—14. Der in der Natur vorkommende Kohlenstoff besteht zu 98,9% aus dem Isotop mit der Masse 12 und zu 1,1% aus dem Isotop mit der Massenzahl 13. Beide sind inaktiv. Von den übrigen 3 radioaktiven Isotopen kommen für chemische Untersuchungen nur der $^{11}_{6}C$ und $^{14}_{6}C$ in Frage (Halbwertzeit ^{10}C nur 3,8 sec). Infolge der kurzen Halbwertzeit des Kohlenstoff-11 von 30,5 Minuten kann auch dieser nur unmittelbar am Erzeugungsort und auch nur für sehr kurze Untersuchungen eingesetzt werden. Obwohl dieses Nuklid für bestimmte Untersuchungen an Mensch und Tier wegen seiner Kurzlebigkeit und dem damit verbundenen raschen Abklingen im Organismus sowie durch seine guten Nachweismöglichkeiten sehr geeignet ist, bleibt seine Verwendung aus den obenerwähnten Gründen beschränkt [1], [2], [3]. Für die meisten Anwendungen des Radiokohlenstoffs verbleibt also nur der langlebige Kohlenstoff $^{14}_{6}C$ (Halbwertzeit = 5640 a). Er kann in Reaktoren in ausreichender Menge und genügend hoher spezifischer Aktivität hergestellt werden [4].

Die Bedeutung des Radiokohlenstoffs ist heute auf allen Gebieten der Wissenschaft sehr groß. Man braucht nur an die biologisch-medizinischen Probleme, die Erforschung des Stoffwechsels, den Auf- und Abbau von Aminosäuren, Kohlehydraten, Fetten im Körper usw. zu denken. Mit Radiokohlenstoff konnten große Fortschritte bei der Aufklärung der Photosynthese erzielt werden [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11]. Auch dem organischen Chemiker ist ein Mittel in die Hand gegeben, durch Strahlenmessungen Reaktionsmechanismen auf oft sehr einfachem Wege aufzuklären oder Konstitutionsfragen zu lösen [12], [13].

Die sehr weiche β-Strahlung von Kohlenstoff-14 ($E_{max} = 0{,}156$ MeV) wird schon von dünnen Glaswänden restlos absorbiert, so daß auch bei höheren Aktivitäten keine Strahlengefahr auftritt. Es muß aber darauf geachtet werden, daß kein Radiokohlenstoff inkorporiert wird, da sich die Möglichkeit der Akkumulation im Körper ergibt und Strahlenschäden entstehen können. Da auch feste ^{14}C-Verbindungen (z. B. $BaCO_3$), besonders im feuchten Zustand, mit dem Kohlendioxyd der Luft austauschen können, ergibt sich ein zusätzliches Gefahrenmoment durch Einatmen von $^{14}CO_2$-haltiger Luft. Alle ^{14}C-Verbindungen sollen möglichst in luftdichten Gefäßen aufbewahrt werden. Die für den äußeren Strahlenschutz sehr günstige geringe β-Energie bietet jedoch hinsichtlich der Meßmethoden oft beträchtliche Schwierigkeiten.

Abgesehen davon, daß eine 100 Å dicke Al-Folie die energiereichsten Strahlen bereits quantitativ absorbiert, muß bei der Ausmessung von festen Proben den Selbstabsorptionserscheinungen starke Beachtung geschenkt werden (vgl. Aufgabe 4.5.).

35.1. Aufgabe

$Ba^{14}CO_3$-Verdünnung

35.1.1. Aufgabenstellung

Aus einem Bariumkarbonatpräparat von hoher spezifischer Aktivität ist durch Umfällen in einem Vakuumsystem Bariumkarbonat mit geringer spezifischer Aktivität herzustellen.

35.1.2. Grundlagen

Kohlenstoff-14 wird in den meisten Fällen in Form von $Ba^{14}CO_3$ geliefert. Die spezifische Aktivität solcher Präparate kann bis etwa 5 mc/mg $BaCO_3$ betragen. Für viele Untersuchungszwecke (Markierungssynthesen usw.) kommt man bereits mit wenigen Mikrocurie aus. Deshalb ist man oft gezwungen, Präparate von hoher spezifischer Aktivität mit inaktivem Karbonat zu verdünnen. Da die Aktivität vollkommen homogen verteilt sein muß, sind mechanische Verdünnungen, z. B. durch Mischen von Salzen, nicht ausreichend. Das CO_2 muß als Gas in Freiheit gesetzt, in alkalischer Lösung absorbiert und mit $BaCl_2$ wieder als $BaCO_3$ ausgefällt werden. Nur unter solchen Bedingungen ist eine völlig homogene Verteilung der ^{14}C-Aktivität im Salz zu erreichen. Um Aktivitätsverluste durch Entweichen von CO_2 usw. auszuschalten und quantitative Umsetzungen zu erhalten, sind sogenannte „Verdünnungsapparaturen" entwickelt worden. Durch diesen Versuch soll dem Anfänger die in der Praxis sehr häufig vorkommende Arbeitstechnik der $BaCO_3$-Verdünnung nähergebracht werden.

35.1.3. Zubehör

Verdünnungsapparatur,
Fritte mit Zubehör,
3 Wägegläschen,
2 Bechergläser,
Trockenschrank,
Stickstoffbombe,
Bariumkarbonat p. a. (inaktiv),
Bariumkarbonat (radioaktiv),
1 n Natronlauge (karbonatfrei),
1 n $BaCl_2$-Lösung,
verdünnte Salzsäure (1 : 10),
5 n NH_4Cl-Lösung.

35.1.4. Arbeitsanleitung

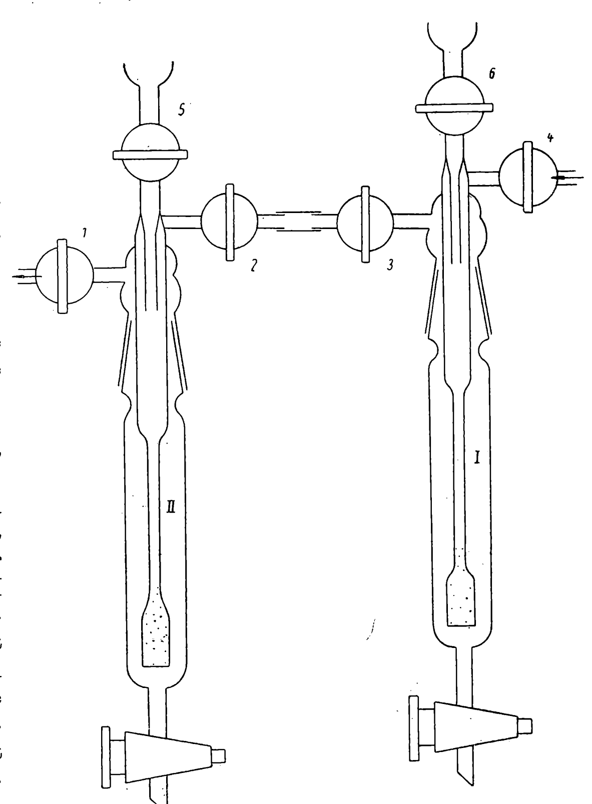


Abb. 165. Apparatur zur „Verdünnung" von ^{14}C markiertem Bariumkarbonat

Zur Durchführung des Versuches 4.5. ist 1 g $Ba^{14}CO_3$ mit der spezifischen Aktivität 5 μc/g durch Verdünnung eines Bariumkarbonatpräparates von hoher spezifischer Aktivität herzustellen. Dazu wird eine entsprechende Menge mit der Gesamtaktivität 5 μc vom zu verdünnenden Präparat eingewogen. Mit inaktivem $BaCO_3$ füllt man auf 1 g auf und bringt diese Substanz sehr sorgfältig in den Kolben I der Verdünnungsapparatur (Abb. 165). Mit etwa 25 ml destilliertem Wasser spült man die Innenwand des Kolbens I gut ab und setzt die Apparatur zusammen. Nachdem 50 ml 1 n Natronlauge in den Absorptionskolben II gefüllt sind, wird die ganze Apparatur evakuiert. Dabei stehen die Hähne 1, 2 und 3 offen, während alle übrigen dicht geschlossen sind. Man schließt den Hahn 1 wieder und läßt durch Öffnen des Hahnes 6 langsam verdünnte Salzsäure (1 : 10) in den Kolben I einfließen. Wenn alles $BaCO_3$ gelöst ist und die CO_2-Entwicklung aufgehört hat, wird durch Hahn 4 langsam (1 Blase/sec) Stickstoff eingelassen, bis in der Apparatur Normaldruck erreicht ist. Es muß darauf geachtet werden, daß die Apparatur vakuumdicht ist, da sonst Überdruck, Zurücksteigen und Ineinanderlaufen der Flüssigkeiten den Reaktionsablauf stören können. Wenn im System der Druckausgleich erfolgt ist, öffnet man Hahn 1 und läßt etwa 20 Minuten lang einen sehr langsamen N_2-Strom durch die Anordnung fließen. Anschließend spült man die Lösung des Kolbens II sorgfältig in ein Becherglas. Nun werden äquimolare Mengen (bezogen auf die vorgelegte Natronlauge) einer 5 n NH_4Cl-Lösung zugegeben und das Karbonat mit $BaCl_2$-Lösung bei 85° C als $BaCO_3$ gefällt. Man filtriert,

wäscht mit wenig Ammonchloridlösung und trocknet den Niederschlag bei 90° C. Das so gewonnene Bariumkarbonat (5 μc/g) kann zur Bestimmung der ^{14}C-Selbstabsorptionskurve (Versuch 4.5.) verwendet werden.

35.2. Aufgabe

Synthese Kohlenstoff-14 markierter organischer Säuren

35.2.1. Aufgabenstellung

Synthese verschiedener Karbonsäuren nach der GRIGNARD-Methode. Man stelle an der Carboxylgruppe ^{14}C markierte Essigsäure, Phenylessigsäure und Benzoesäure her und bestimme die Ausbeute.

35.2.2. Grundlagen

Im Rahmen der Anwendung des radioaktiven Kohlenstoffs nimmt das Gebiet der ^{14}C-Markierungssynthesen einen großen Raum ein. Prinzipiell besteht kein Unterschied zwischen den Herstellungsverfahren von markierten und nichtmarkierten Verbindungen. Dennoch müssen beim Arbeiten mit radioaktivem Kohlenstoff Umstände berücksichtigt werden, die oft ganz neue Methoden erfordern [14], [15].

Der Preis für Kohlenstoff-14-Verbindungen ist sehr hoch. Schon das kann bei seiner Verarbeitung entscheidend sein. Zunächst sollen nur solche Reaktionen durchgeführt werden, die gute Ausbeuten liefern und bei denen möglichst keine Nebenprodukte entstehen. Da man allgemein die Ausbeute auf die umgesetzten Aktivitäten bezieht, muß besonders bei vielstufigen Synthesen die Synthese so durchgeführt werden, daß der Kohlenstoff-14 so spät wie möglich eingeführt wird. Auf diese Weise können größere Aktivitätsverluste vermieden und die Verseuchungsgefahren und radioaktiven Abfälle gering gehalten werden. Das hat zur Folge, daß sich im Gang einer Synthese oft ganz andere Reaktionswege ergeben. In vielen Fällen werden nur sehr geringe Substanzmengen benötigt. Man geht deshalb immer mehr zu solchen Apparaturen über, die auch Arbeiten im Mikromaßstab zulassen. Entsprechend dieser und anderer Forderungen hat sich speziell für Umsetzungen mit Radiokohlenstoff eine ganz neue Vakuumarbeitstechnik entwickelt. Sie erlaubt ein sauberes und verlustloses Arbeiten in völlig geschlossenen Systemen [16].

Im wesentlichen werden an der Carboxylgruppe ^{14}C markierte Säuren auf zwei Wegen hergestellt.

Man kann von einer reaktionsfähigen Halogenverbindung durch Umsetzung mit $K^{14}CN$ zum Nitril und anschließender Verseifung oder mittels einer GRIGNARD-Synthese zur gewünschten Karbonsäure gelangen.

Bei der Karbonsäuresynthese nach GRIGNARD können neben der gewünschten Reaktion

$$R{-}MgJ + {}^{14}CO_2 \rightarrow R{-}{}^{14}CO_2MgJ \xrightarrow{H_2O} R^{14}CO_2H + MgJ_2 + Mg(OH)_2$$

noch weitere Nebenreaktionen eintreten, bei denen Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe entstehen. Die bereits gebildeten Säuren reagieren z. B. mit überschüssigem Alkylmagnesiumhalogenid in folgender Weise weiter:

$$R{-}^{14}CO_2MgJ + R - MgJ \rightarrow R_2{}^{14}C(OMgJ)_2 \rightarrow R_2 - CO + MgO + MgJ_2,$$

$$R_2{}^{14}C(OMgJ)_2 + R - MgJ \rightarrow R_3{}^{14}COMgJ \rightarrow R_3{}^{14}COH + MgJ_2 + MgO.$$

Durch Einwirkung von Sauerstoff auf die organische Magnesiumhalogenidverbindung können Alkohole gebildet werden:

$$RMgJ + O_2 \rightarrow R - OMgJ \rightarrow ROH + MgJ_2.$$

Man muß solche Nebenreaktionen weitgehend unterdrücken und versuchen, das gesamte $^{14}CO_2$ zur gewünschten Verbindung umzusetzen. Das wird zunächst dadurch erreicht, daß man in Vakuumsystemen unter Ausschluß von Sauerstoff arbeitet und die Reaktion bei tiefen Temperaturen und in sehr verdünnten Lösungen ablaufen läßt. Weiterhin werden, entgegen den normalen Arbeitsmethoden, bei denen einer der Reaktionsteilnehmer im Überschuß vorhanden ist, stöchiometrische Mengen der Reaktionspartner eingesetzt.

Zur Herstellung sehr schwer zu markierender Verbindungen bedient man sich der oft bequemen Biosynthese. Das kann in der Weise geschehen, daß man Pflanzen in einer $^{14}CO_2$-Atmosphäre wachsen läßt und die gebildeten markierten Substanzen z. B. durch Extraktion aus dem Pflanzenmaterial isoliert. Werden dem Nährboden bestimmter Mikroorganismen ^{14}C-haltige Stoffe zugesetzt, dann kann man aus den Stoffwechselprodukten andere markierte Substanzen gewinnen. In solchen Fällen ist auch die Markierung an verschiedenen Stellen des Moleküls möglich. Es muß noch bemerkt werden, daß hinsichtlich der Markierung eine spezielle Nomenklatur notwendig ist. Bei der Essigsäure ergeben sich schon zwei Möglichkeiten der ^{14}C-Markierung. Man kann entweder das C-Atom der Carboxylgruppe oder das der Methylgruppe markieren. In Anlehnung an die üblichen Bezeichnungsweisen schreibt man dann Essigsäure-1-^{14}C und Essigsäure-2-^{14}C. Sind beide Kohlenstoffatome markiert, so handelt es sich um die Essigsäure-1,2-^{14}C. Bei anderen Verbindungen erfolgt die Bezeichnung entsprechend.

35.2.3. Zubehör

Vakuumpumpe,
Vakuumapparatur mit Manometer, Reaktionskolben, Rührer, CO_2-Entwickler usw. (Abb. 166),
flüssiger Stickstoff,
Dewar-Gefäße,
Stickstoffbombe,
Kältemischung ($CaCl_2$/Eis),
Wasserdampfdestillationsapparatur,
Waage,
Meß- und Wägeschälchen,

Trockenschrank,
HCl, etwa 10%ig,
1 n Natronlauge
Magnesiumspäne,
Äther (trocken),
Methyljodid,
Benzylchlorid,
Brombenzol,
Petroläther,
1 komplette Meßanordnung.

35.2.4. Arbeitsanleitung

35.2.4.1. **Aufbau der Apparatur.** Zur Durchführung von GRIGNARD-Synthesen hat sich die in Abb. 166 skizzierte Vakuumapparatur bewährt.

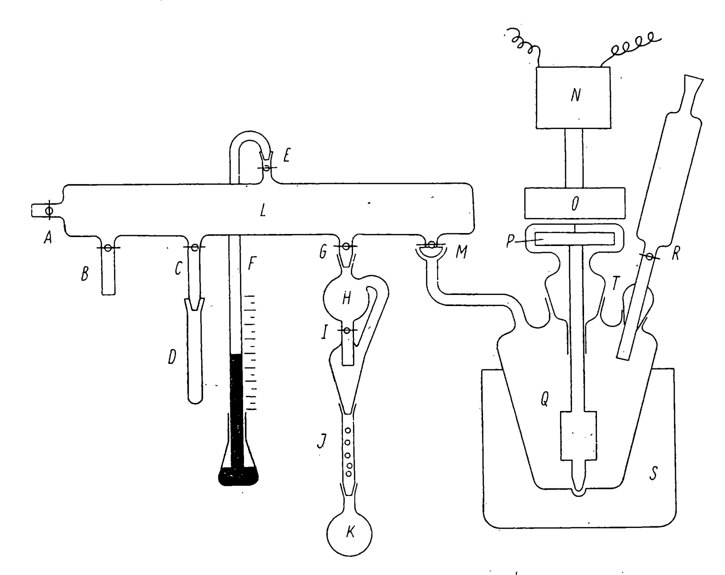


Abb. 166. Apparatur zur Synthese Kohlenstoff-14 markierter Verbindungen

Gearbeitet wird in folgender Weise: Zunächst prüft man die gesamte Apparatur auf Dichtigkeit (möglichst über Nacht). Dann werden das markierte $Ba^{14}CO_3$ in Kölbchen *K* und konzentrierte H_2SO_4 in *H* gebracht. Man evakuiert und läßt durch *B* Stickstoff in die Apparatur strömen. Nachdem die gewünschte Menge Äthylmagnesiumhalogenid (meist in ätherischer Lösung) in das Reaktionsgefäß *Q* gegeben ist, wird *Q* mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Wenn die Lösung erstarrt ist, evakuiert man erneut die Apparatur. Die Hähne *A*, *B*, *C* werden geschlossen, und nach Öffnen des Hahnes *I* wird Kohlen-

dioxyd entwickelt. Die Säule *J* ist mit Glaskugeln gefüllt und soll das Mitreißen von $BaCO_3$-Partikeln verhindern. Der flüssige Stickstoff wird durch eine Kältemischung ($CaCl_2$-Eis) von etwa —20 °C ersetzt. Sobald der Äther aufgetaut ist, wird der Rührer in Bewegung gesetzt und die Reaktion in Gang gebracht. Am Manometer läßt sich die Umsetzung verfolgen. Ist nach beendeter Reaktion noch $^{14}CO_2$ in der Apparatur vorhanden, so kann dieses in *D* leicht ausgefroren und nach Erwärmen auf —20 °C umgesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird in der üblichen Weise weiterverarbeitet.

35.2.4.2. Essigsäure-1-^{14}C-Synthese [14], [17]. Die Synthese wird in der Apparatur Abb. 166, wie bereits beschrieben, durchgeführt. Zur Herstellung des Methylmagnesiumjodids wird Hahn *M* geschlossen und an Stelle des Thermometers *T* ein Rückflußkühler mit Trockenröhrchen angebracht. 4,5 g Magnesiumspäne und etwa 400 ml trockenen Äther gibt man in den Kolben *Q* und bringt 12,5 g Methyljodid in 100 ml Äther langsam durch *R* in der üblichen Weise zur Reaktion. Nach beendeter Reaktion wird die Ätherlösung mit flüssigem N_2 ausgefroren, der Rückflußkühler entfernt, Hahn *M* geöffnet, 18,2 g Kohlenstoff-14-haltiges $BaCO_3$ in *K* und etwa 100 ml konzentrierte H_2SO_4 in *H* gebracht und die Apparatur evakuiert. Durch *B* füllt man das System mit Stickstoff und evakuiert erneut. Durch Öffnen des Hahnes *I* wird CO_2 in *K* entwickelt. Die Säule *J* hat die Aufgabe, eventuell mitgerissene $BaCO_3$-Partikelchen aufzuhalten und umzusetzen. Gegen Ende der Reaktion kann *K* kurz erhitzt werden, um alles $BaSO_4$ zu lösen und das CO_2 restlos auszutreiben. Das N_2-Kältebad wird durch eine $CaCl_2$-Eismischung von —20 °C ersetzt. Sobald die Ätherlösung auftaut, setzt man den Rührer in Gang und verfolgt am Manometer die Reaktion. Wird nicht alles CO_2 umgesetzt, so kann *Q* nochmals ausgefroren werden. Die Apparatur wird nun mit Stickstoff gefüllt. Man gibt unter Kühlen langsam 25 ml H_2SO_4 zur Reaktionslösung, versetzt die Lösung mit einem Überschuß Ag_2SO_4 und destilliert den Äther ab. Aus dem Reaktionsgemisch wird die Essigsäure durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Mit 1 n Natronlauge neutralisiert man das Destillat und berechnet die Ausbeute (Titrationswerte!). Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, das Na-Acetat gewogen und die Aktivität bestimmt. Vergleiche die Ausbeute mit den bei der Titration erhaltenen Werten.

35.2.4.3. Phenylessigsäure-Carboxyl-^{14}C [4], [18]. Aus 6,5 g Benzylchlorid und 1,3 g Magnesiumspänen stellt man in 120 ml Äther die Benzylmagnesiumchloridlösung her. Gegebenenfalls muß die Lösung mit einem Wasserbad bis zum „Anspringen" der Reaktion angewärmt werden. Bei —20 °C wird die Karbonatisierung der Lösung durchgeführt. Es werden 4 g $Ba^{14}CO_3$ eingesetzt. Das CO_2 wird mit konzentrierter H_2SO_4 entwickelt. Man zersetzt die GRIGNARD-Verbindung mit verdünntem H_2SO_4. Die Phenylessigsäure geht in den Äther und wird mit 1 n Natronlauge daraus extrahiert. Beim Ansäuern der Alkalilösung scheidet sich die Phenylessigsäure in weißen

Blättchen ab. Zur Reinigung der Säure wird aus Petroläther (Kp 30—70 °C) umkristallisiert; Schmelzpunkt 75 °C. Bestimme die Ausbeute (Rohsäure) hinsichtlich der Aktivität und der Gewichtsmenge.

35.2.4.4. Benzoesäure-Carboxyl-^{14}C [4], [19]. Hier gilt für Apparatur und Arbeitsgang das bereits Gesagte. Aus 0,45 g Magnesiumspänen, 2,5 g Brombenzol in 200 ml Äther stellt man die Phenylmagnesiumbromidlösung in der üblichen Weise her.

Bei —20 °C wird das aus 2,5 g $BaCO_3$ entwickelte markierte CO_2 zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wird angesäuert. Die Benzoesäure extrahiert man mit 1 n NaOH. Aus der alkalischen Lösung fällt man mit 10 %iger HCl im Überschuß die Benzoesäure aus. Reinigung kann durch mehrmaliges Umfällen erfolgen. Schmelzpunkt 122 °C.

Literatur

[1] BUCHMAN, J. M., und A. B. HASTINGS, Physiol. Rev. *26*, 120, 1946.
[2] SMITH, J. H. C., und D. B. COWIE, J. Appl. Phys. *12*, 78, 1941.
[3] KAMEN, M. D., Radioaktive Tracers in Biology, New York, 1951.
[4] CALVIN, M., C. HEIDELBERGER, J. C. REID, B. M. TOLBERT, P. E. YANKWICH, Isotopic Carbon, New York 1949.
[5] TEIS, R. M., Ber. Akad. Wiss. UdSSR *72*, 351, 1950.
[6] CALVIN, M., J. A. BASSHAM, Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 259.
[7] CALVIN, M., A. A. BENSON, Science *105*, 648, 1947; *107*, 476, 1948; *108*, 304, 1949; 109, 140, 1949.
[8] BASHAM, J. A., u. a., J. Am. Chem. Soc. *76*, 1760, 1954.
[9] KLEIBER, M., u. a., Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 93.
[10] POPJAK, A. G., R. F. GLASCOCK, S. J. TOLLEY, Biochem. J. *52*, 472, 1952.
[11] POPJAK, A. G., G. D. HUNTER, T. H. FRENCH, Biochem. J. *54*, 238, 1953.
[12] SCHACHT, M., Angew. Chem. *61*, 465, 1949.
[13] WEYGAND, F., H. GRISEBACH, Fortschr. chem. Forsch. *3*, 108, 1954.
[14] LIBBY, W. F., Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. *19*, 2, 1947.
[15] WEYGAND, F., und H. SIMON, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie *4/2*, 543, Stuttgart 1955.
[16] GÖTTE, H., Angew. Chem. *63*, 95, 1951.
[17] SPECTOR, L. B., Atomic Energy Commission, M. D. D. C. 532.
[18] DAUBEN, W. G., J. C. REID und P. E. YANKWICH, unveröffentlicht.
[19] DAUBEN, W. G., J. C. REID und P. E. Yankwich, Anal. Chem. *19*, 828, 1947.



ANHANG

Einige Daten und Konstanten

Ladung eines Elektrons	$e = 4{,}80_3 \cdot 10^{-10}$ abs. esE
	$= 1{,}60_2 \cdot 10^{-19}$ abs. Coulomb
Masse eines Elektrons	$m_e = 9{,}10_7 \cdot 10^{-28}$ g
Masse eines Protons	$m_p = 1{,}672_9 \cdot 10^{-24}$ g
Masse eines Wasserstoffatoms	$m_H = 1{,}673_9 \cdot 10^{-24}$ g
	$= 1{,}0081_9$ ME
Protonenmasse/Elektronenmasse	$m_p/m_e = 183_7$
Masse eines Neutrons	$m_n = 1{,}675_1 \cdot 10^{-24}$ g
	$= 1{,}0088_8$ ME
Atomare Masseneinheit $(= 1/N)$	ME $= 1{,}660_3 \cdot 10^{-24}$ g
Phys. Atomgew./chem. Atomgew.	$k_A = 1{,}00027_2$
AVOGADROsche Zahl (Anzahl Atome je Mol)	$N = 6{,}022_8 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
LOSCHMIDTsche Zahl (Anzahl Atome je cm^3)	$L = N\varrho/M$
Volumen von 1 Mol Gas NTP	$V_{mol} = 22{,}41_4 \cdot 10^3$ cm^3
PLANCKsche Konstante	$h = 6{,}62_4 \cdot 10^{-27}$ erg s
BOLTZMANNsche Konstante $(= R/N)$	$k = 1{,}380_5 \cdot 10^{-16}$ erg grad^{-1}
Gaskonstante	$R = 8{,}314_4 \cdot 10^7$ erg grad^{-1}mol^{-1}
	$= 1{,}986_5$ cal grad^{-1} mol^{-1}
FARADAYsche Konstante	$F = 9648_8$ abs. Coulomb val^{-1}
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2{,}9977_6 \cdot 10^{10}$ cm s^{-1}
Luftdichte NTP	$\varrho_{Luft} = 1{,}29_3 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3}
Absoluter Nullpunkt	0° K = −273,16° C
1 Curie	1 c = $3{,}70 \cdot 10^{10}$ tps = $2{,}22 \cdot 10^{12}$ tpm
1 Rutherford	1 rd = 10^6 tps

1 a = 365,24223 d = 8765,8135 h = $5{,}2595 \cdot 10^5$ m = $3{,}1557 \cdot 10^7$ s

1 d = 24 h = 1440 m = $0{,}864 \cdot 10^5$ s

Dichte der trockenen Luft in g/cm³ bei t° C und dem Druck von p mm Hg (reduziert auf 0° C und 45° Breite), berechnet nach der Formel $\frac{0{,}0012932}{1+0{,}00367\,t} \cdot \frac{p}{760}$

t	700	710	720	730	740	750	760	770	780
	p in mm Hg								
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0°	1191	1208	1225	1242	1259	1276	1293	1310	1327
1	1187	1204	1221	1238	1255	1272	1288	1305	1322
2	1182	1199	1216	1233	1250	1267	1284	1301	1318
3	1178	1195	1212	1229	1245	1262	1279	1296	1313
4	1174	1191	1207	1224	1241	1258	1274	1291	1308
5	1170	1186	1203	1220	1236	1253	1270	1287	1303
6	1165	1182	1199	1215	1232	1249	1265	1282	1299
7	1161	1178	1194	1211	1228	1244	1261	1277	1294
8	1157	1174	1190	1207	1223	1240	1256	1273	1289
9	1153	1169	1186	1202	1219	1235	1252	1268	1285
10	1149	1165	1182	1198	1215	1231	1247	1264	1280
11	1145	1161	1178	1194	1210	1227	1243	1259	1276
12	1141	1157	1173	1190	1206	1222	1239	1255	1271
13	1137	1153	1169	1186	1202	1218	1234	1251	1267
14	1133	1149	1165	1181	1198	1214	1230	1246	1262
15	1129	1145	1161	1177	1193	1210	1226	1242	1258
16	1125	1141	1157	1173	1189	1205	1221	1238	1254
17	1121	1137	1153	1169	1185	1201	1217	1233	1249
18	1117	1133	1149	1165	1181	1197	1213	1229	1245
19	1113	1129	1145	1161	1177	1193	1209	1225	1241
20	1110	1126	1141	1157	1173	1189	1205	1221	1236
21	1106	1122	1137	1153	1169	1185	1201	1216	1232
22	1102	1118	1134	1149	1165	1181	1197	1212	1228
23	1098	1114	1130	1145	1161	1177	1193	1208	1224
24	1095	1110	1126	1142	1157	1173	1189	1204	1220
25	1091	1107	1122	1138	1153	1169	1185	1200	1216
26	1087	1103	1118	1134	1149	1165	1181	1196	1212
27	1084	1099	1115	1130	1146	1161	1177	1192	1208
28	1080	1096	1111	1126	1142	1157	1173	1188	1204
29	1077	1092	1107	1123	1138	1153	1169	1184	1200
30	1073	1088	1104	1119	1134	1150	1165	1180	1196

P. P.

mm	17	16	15
1	2	2	1
2	3	3	3
3	5	4	4
4	7	6	6
5	8	8	7
6	10	10	9
7	12	11	10
8	14	13	12
9	15	14	13

Dichten [g/cm³] einiger fester Körper [18 °C]

Aluminium	2,72	Lithium	0,53
Blei	11,35	Magnesium	1,74
Eisen	7,5–7,8	Messing	8,1–8,6
Eis (bei 0 °C)	0,92	Natrium	0,97
Glas	2,4–2,6	Neusilber	8,7
Flintglas	3,6–4,7	Nickel	8,85
Gold	19,29	Osmium	22,48
Holz, Eichen-	0,7–1,0	Platin	21,45
Holz, Tannen-	0,4	Quarz	2,65
Kalium	0,86	Silber	10,50
Kalkspat	2,6–2,8	Wismut	9,80
Kochsalz	2,15	Wolfram	19,3
Kork	0,20–0,35	Zink	7,12
Kupfer	8,93	Zinn	7,28

Atomgewichte der chemischen Elemente

	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht		Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht
Actinium	Ac	89	227,0	Neon	Ne	10	20,183
Aluminium	Al	13	26,97	Neptunium	Np	93	238
Americium	Am	95	—	Neutron	Nn	0	1,0
Antimon	Sb	51	121,76	Nickel	Ni	28	58,69
Argon	Ar	18	39,944	Niob	Nb	41	92,91
Arsen	As	33	74,91	Osmium	Os	76	190,2
Astat	At	85	—	Palladium	Pd	46	106,7
Barium	Ba	56	137,36	Phosphor	P	15	30,98
Beryllium	Be	4	9,02	Platin	Pt	78	195,23
Blei	Pb	82	207,21	Plutonium	Pu	94	238
Bor	B	5	10,82	Praseodym	Pr	59	140,92
Brom	Br	35	79,916	Protaktinium	Pa	91	231
Cadmium	Cd	48	112,41	Quecksilber	Hg	80	200,61
Caesium	Cs	55	132,91	Radium	Ra	88	226,05
Calcium	Ca	20	40,08	Radon	Rn	86	222
Cer	Ce	58	140,13	Rhenium	Re	75	186,31
Chlor	Cl	17	35,457	Rhodium	Rh	45	102,91
Chrom	Cr	24	52,01	Rubidium	Rb	37	85,48
Curium	Cm	96	—	Ruthenium	Ru	44	101,7
Dysprosium	Dy	66	162,46	Samarium	Sm	62	150,43
Eisen	Fe	26	55,85	Sauerstoff	O	8	16,0000
Erbium	Er	68	167,2	Scandium	Sc	27	45,10
Europium	Eu	63	152,0	Schwefel	S	16	32,06
Fluor	F	9	19,00	Selen	Se	34	78,96
Gadolinium	Gd	64	156,9	Silber	Ag	47	107,880
Gallium	Ga	31	69,72	Silicium	Si	14	28,06
Germanium	Ge	32	72,60	Stickstoff	N	7	14,008
Gold	Au	79	197,2	Strontium	Sr	38	87,63
Hafnium	Hf	72	178,6	Tantal	Ta	73	180,88
Helium	He	2	4,003	Technetium	Tc	43	—
Holmium	Ho	67	163,5	Tellur	Te	52	127,61
Indium	In	49	114,76	Terbium	Tb	65	159,2
Iridium	Ir	77	193,1	Thallium	Tl	81	204,39
Jod	J	53	126,92	Thorium	Th	90	232,12
Kalium	K	19	39,096	Thulium	Tm	69	169,4
Kobalt	Co	27	58,94	Titan	Ti	22	47,90
Kohlenstoff	C	6	12,010	Uran	U	92	238,07
Krypton	Kr	36	83,7	Vanadium	V	23	50,95
Kupfer	Cu	29	63,57	Wasserstoff	H	1	1,0080
Lanthan	La	57	138,92	Wismut	Bi	83	209,00
Lithium	Li	3	6,940	Wolfram	W	74	183,92
Lutetium	Lu	71	174,99	Xenon	X	54	131,3
Magnesium	Mg	12	24,32	Ytterbium	Yb	70	173,04
Mangan	Mn	25	54,93	Yttrium	Y	39	88,92
Molybdän	Mo	42	95,92	Zink	Zn	30	65,38
Natrium	Na	11	22,997	Zinn	Sn	50	118,70
Neodym	Nd	60	144,27	Zirkonium	Zr	40	91,22

Umrechnung zwischen Transmutationen pro min (tpm), Transmutationen pro sec (tps), Rutherford (rd) und Millicurie (mc)

	tpm	tps	rd	mc
1 tpm =	1	0,0167	$0{,}0167 \cdot 10^{-6}$	$0{,}45 \cdot 10^{-9}$
1 tps =	60	1	10^{-6}	$0{,}27 \cdot 10^{-7}$
1 rd =	$60 \cdot 10^{6}$	10^{6}	1	0,027
1 mc =	$2{,}22 \cdot 10^{9}$	$3{,}70 \cdot 10^{7}$	37	1

Umrechnungstabelle für verschiedene Energieeinheiten

	MeV	ME	erg	g	kWh	cal	MKS
1 MeV =	1	$1{,}074 \cdot 10^{-3}$	$1{,}602 \cdot 10^{-6}$	$1{,}782 \cdot 10^{-27}$	$4{,}45 \cdot 10^{-20}$	$3{,}827 \cdot 10^{-14}$	$1{,}633 \cdot 10^{-14}$
1 ME =	$0{,}931 \cdot 10^{3}$	1	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$	$1{,}66 \cdot 10^{-24}$	$4{,}15 \cdot 10^{-17}$	$3{,}565 \cdot 10^{-11}$	$1{,}519 \cdot 10^{-10}$
1 erg =	$6{,}24 \cdot 10^{5}$	$6{,}70 \cdot 10^{2}$	1	$1{,}113 \cdot 10^{-21}$	$2{,}78 \cdot 10^{-14}$	$2{,}389 \cdot 10^{-8}$	$1{,}019 \cdot 10^{-8}$
1 g[1] =	$5{,}61 \cdot 10^{26}$	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	$8{,}986 \cdot 10^{20}$	1	$2{,}50 \cdot 10^{7}$	$2{,}147 \cdot 10^{13}$	$0{,}916 \cdot 10^{13}$
1 kWh	$5{,}75 \cdot 10^{7}$	$6{,}17 \cdot 10^{4}$	$3{,}60 \cdot 10^{13}$	$4{,}01 \cdot 10^{-8}$	1	$8{,}60 \cdot 10^{5}$	$3{,}670 \cdot 10^{5}$
1 cal =	$2{,}612 \cdot 10^{13}$	$2{,}804 \cdot 10^{10}$	$4{,}1855 \cdot 10^{7}$	$4{,}658 \cdot 10^{-14}$	$1{,}16 \cdot 10^{-6}$	1	0,4267
1 MKS =	$0{,}612 \cdot 10^{14}$	$0{,}658 \cdot 10^{10}$	$0{,}981 \cdot 10^{8}$	$1{,}092 \cdot 10^{-13}$	$2{,}725 \cdot 10^{-6}$	2,344	1

[1] Massenäquivalent ($E = m \cdot c^2$) von 1 g

Tabelle zur Ermittlung der Schutzdicke für γ-Strahlung (1 γ-Quant je Zerfallsakt), berechnet für eine Dosisleistung von 50 mr/Tag (nach MEYER-SCHÜTZMEISTER) [Naturwiss. **37**, 501 (1950)]

MeV	0,2	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	6,0
Erforderliche Bleidicke in Zentimetern bei 1 m Luftabstand									
a) Aktivität									
10 mc	−0,36	−0,44	−0,33	−0,14	+0,33	+0,76	+1,06	+1,36	+1,68
20 mc	−0,22	−0,02	+0,37	+0,77	+1,44	+2,12	+2,50	+2,83	+3,14
50 mc	−0,03	+0,50	+1,28	+1,95	+2,97	+3,92	+4,41	+4,79	+5,03
100 mc	+0,10	+0,91	+1,97	+2,85	+4,11	+5,27	+5,84	+6,26	+6,47
200 mc	+0,24	+1,33	+2,67	+3,76	+5,22	+6,63	+7,28	+7,73	+7,93
500 mc	+0,42	+1,86	+3,57	+4,94	+6,75	+8,43	+9,19	+9,69	+9,82
1 c	+0,56	+2,27	+4,27	+5,84	+7,87	+9,78	+10,63	+11,16	+11,25
2 c	+0,70	+2,69	+4,97	+6,75	+8,98	+11,14	+12,07	+12,63	+12,71
5 c	+0,89	+3,22	+5,87	+7,94	+10,52	+12,94	+13,98	+14,59	+14,60
10 c	+1,03	+3,63	+6,57	+8,84	+11,67	+14,31	+15,43	+16,08	+16,06
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
b) Abstand									
20 cm	+0,64	+1,90	+3,22	+4,19	+5,28	+6,31	+6,70	+6,86	+6,70
50 cm	+0,28	+0,83	+1,39	+1,83	+2,32	+2,76	+2,93	+3,00	+2,93
1 m	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2 m	−0,28	−0,83	−1,39	−1,83	−2,32	−2,76	−2,93	−3,00	−2,93
5 m	−0,64	−1,90	−3,22	−4,19	−5,28	−6,31	−6,70	−6,86	−6,70
10 m	−0,92	−2,71	−4,60	−5,98	−7,55	−9,02	−9,57	−9,80	−9,57
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
c) Tägliche Arbeitszeit									
1 h	−0,41	−1,22	−2,08	−2,69	−3,40	−4,06	−4,31	−4,41	−4,31
2 h	−0,28	−0,81	−1,37	−1,79	−2,26	−2,70	−2,87	−2,94	−2,87
4 h	−0,14	−0,41	−0,69	−0,90	−1,14	−1,35	−1,44	−1,47	−1,44
8 h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24 h	+0,22	+0,65	+1,10	+1,43	+1,81	+2,15	+2,29	+2,34	+2,29
	×	×	×	×	×	×	×	×	×
d) Absorbermaterial									
Pb	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fe	4,75	2,68	2,11	1,75	1,51	1,53	1,53	1,53	1,77
Al od. Beton	17,23	7,71	5,43	5,13	4,70	4,25	4,81	5,22	6,01
H_2O	35,00	17,80	12,50	11,15	9,93	10,00	11,30	12,35	14,13

Hilfstabelle für einige künstlich radioaktive Isotope. (Von L. MEYER-SCHÜTZMEISTER)

Radioaktives Isotop	Halbwertzeit	Effektive γ-Energie in MeV (abgerundet)	Multiplikationsfaktor für d. Aktivität	Radioaktives Isotop	Halbwertzeit	Effektive γ-Energie in MeV (abgerundet)	Multiplikationsfaktor für d. Aktivität
$^{22}_{11}$Na	2,60 a	1,5	2	$^{110}_{47}$Ag	24,5 s	—	—
$^{24}_{11}$Na	15,04 h	2,5	2	$^{124}_{51}$Sb	60 d	1,5	1
$^{41}_{18}$A	1,82 h	1,5	1	$^{131}_{53}$J	8,02 d	0,8	1
$^{42}_{19}$K	12,44 h	1,5	0,2	$^{134}_{55}$Cs	254 d	0,8	2
$^{46}_{21}$Sc	85 d	1,0	2	$^{140}_{56}$Ba	12,5 d	} 2,0	1,5
$^{56}_{25}$Mn	2,59 h	2,0	1,5	$^{140}_{57}$La	1,67 d		
$^{59}_{26}$Fe	46 d	1,5	1	$^{141}_{58}$Ce	35,5 d	0,2	0,6
$^{60}_{27}$Co	5,26 a	1,5	2	$^{142}_{59}$Pr	19,1 h	1,5	0,04
$^{65}_{28}$Ni	2,56 h	1,5	0,5	$^{147}_{60}$Nd	11,1 h	0,5	0,4
$^{64}_{29}$Cu	12,88 h	0,5	0,4	$^{154}_{63}$Eu	5,4 a	0,5	1,5
$^{65}_{30}$Zn	250 d	1,0	0,5	$^{153}_{64}$Gd	236 d	0,2	1
$^{69}_{30}$Zn*	13,8 h	0,5	1	$^{166}_{65}$Tb	71 d	1,0	0,7
$^{69}_{30}$Zn	57 m	—	—	$^{175}_{70}$Yb	4,2 d	0,5	2
$^{72}_{31}$Ga	14,08 h	2,0	0,6	$^{181}_{72}$Hf	45 d	0,5	2
$^{76}_{33}$As	1,19 d	2,0	0,3	$^{187}_{74}$W	24,1 h	0,8	0,7
$^{82}_{35}$Br	1,5 d	1,5	2	$^{186}_{75}$Re	3,87 d	0,2	2
$^{86}_{37}$Rb	19,5 d	1,0	0,2	$^{185}_{76}$Os	94,7 d	0,8	1
$^{99}_{43}$Tc*	6,6 h	0,2	0,9	$^{198}_{79}$Au	2,69 d	0,5	1
$^{103}_{44}$Ru	39,8 d	0,5	0,9	$^{203}_{80}$Hg	43,5 d	0,2	1
$^{110}_{47}$Ag*	270 d	1,0	2,5	$^{226}_{88}$Ra**	1590 a	2	1

* metastabil, ** im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten bis RaC′, C″

Halbwertsdicke von verschiedenen Absorbermaterialien bei verschiedener γ-Energie

E (MeV)	Halbwertsdicke (cm)				E (MeV)	Halbwertsdicke (cm)			
	Wasser	Beton	Eisen	Blei		Wasser	Beton	Eisen	Blei
0,2	5,1	2,1	0,66	0,138	2,5	16,5	6,9	2,12	1,47
0,5	7,8	3,0	1,11	0,42	3,0	18,3	7,8	2,31	1,47
1,0	10,2	4,5	1,56	0,9	4,0	21,0	8,4	2,55	1,47
1,5	12,0	5,1	1,74	1,2	5,0	23,1	9,9	2,88	1,47
2,0	14,4	5,9	2,10	1,35					

Gebräuchliche reine β-Strahler

Radioisotop	Halbwertzeit	Max. β-Energie in MeV	Halbwertsdicke in mg/cm^2
^{3}H	12,26 a	0,018	< 2
^{14}C	$5{,}6 \cdot 10^{3}$ a	0,151	2,7
^{35}S	87,0 d	0,168	3,1
^{147}Pm	2,64 a	0,225	5,0
^{45}Ca	163 d	0,258	5,8
$^{90}Sr \xrightarrow{\beta} {}^{90}Y$	27,7 a (64,03h)	0,545 (2,26)	16 (150)
^{85}Kr (schwache γ-Strahlung vorhanden)	10,3 a	0,672	25
^{204}Tl	3,6 a	0,764	32
^{89}Sr	50,5 d	1,463	79
^{91}Y	58 d	1,549	87
^{32}P	14,3 d	1,70	100
^{90}Y	64,03 h	2,26	150
$^{144}Ce \xrightarrow{\beta} {}^{144}Pr$	285 d (17 m)	0,309 (3,01)	8,6 (220)
$^{106}Ru \xrightarrow{\beta} {}^{106}Rh$	1,0 a (30 s)	0,039 (3,53)	2 (300)

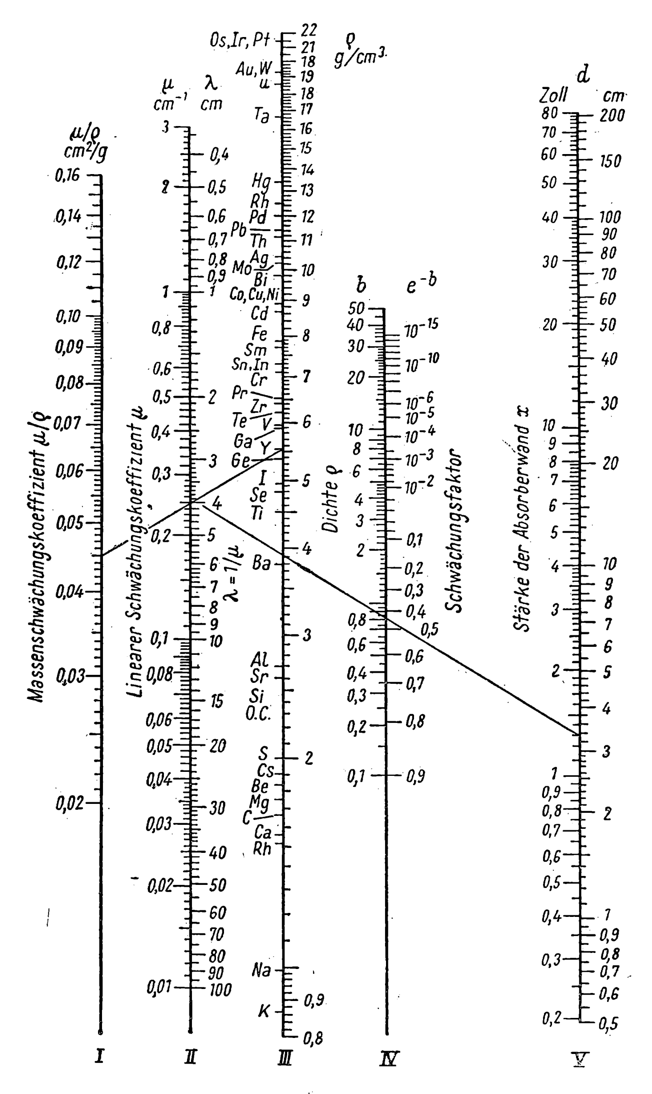


Abb. A 1. Nomogramm zur Bestimmung der Stärke von Absorberwänden

Abb. A 2 a—e. Zerfallsschemas einiger Radioisotope

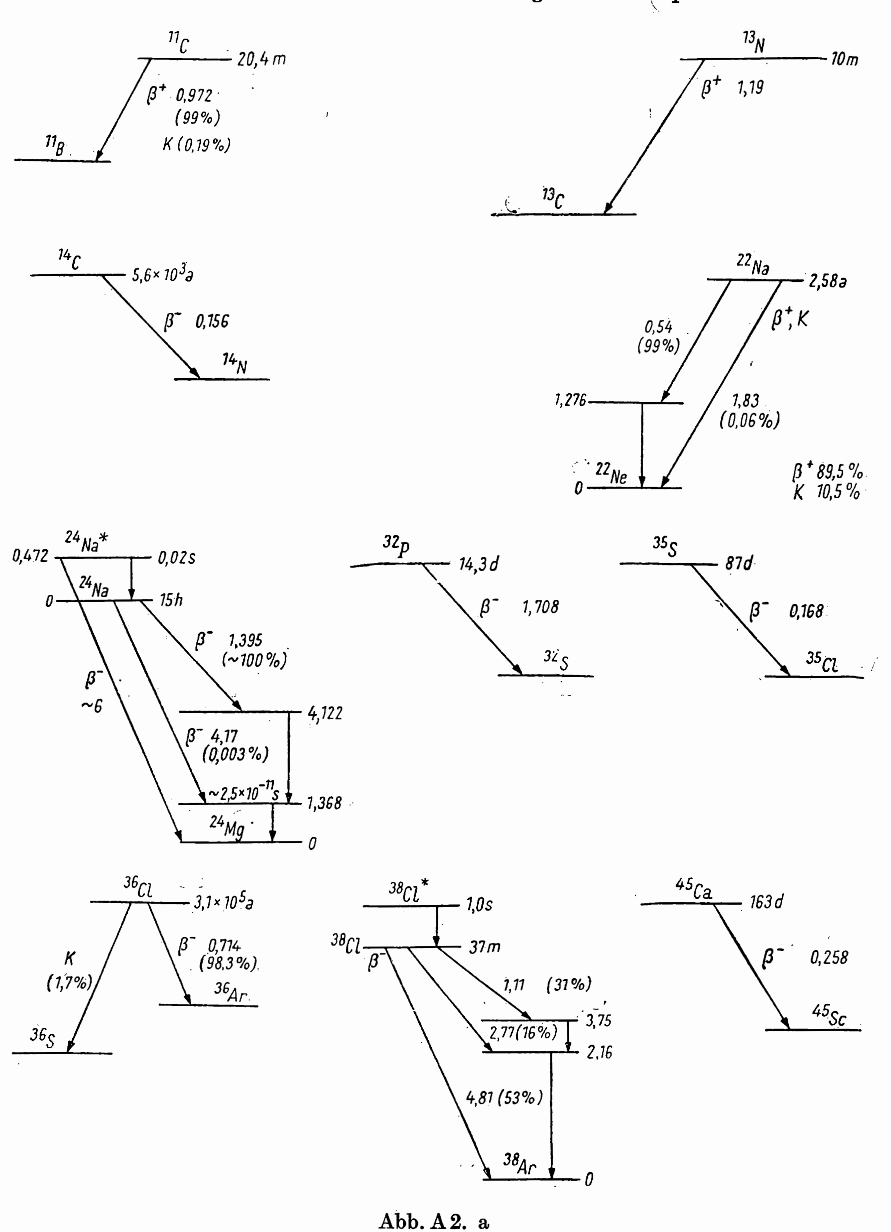
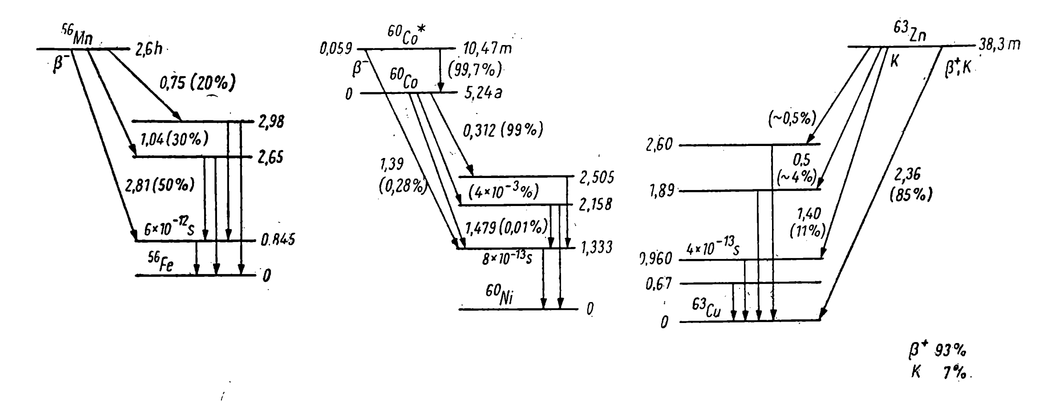
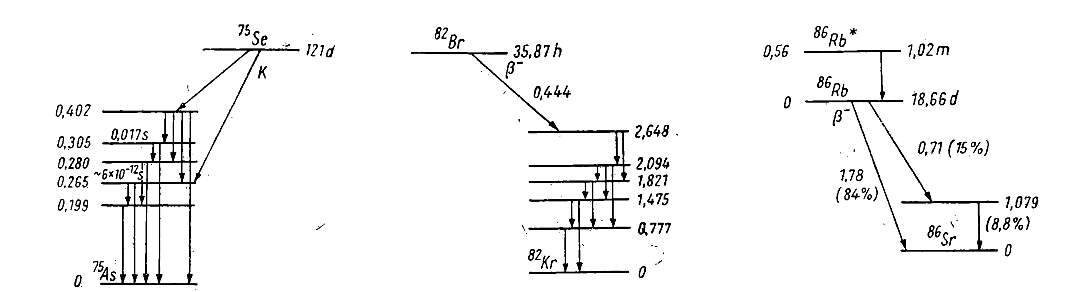


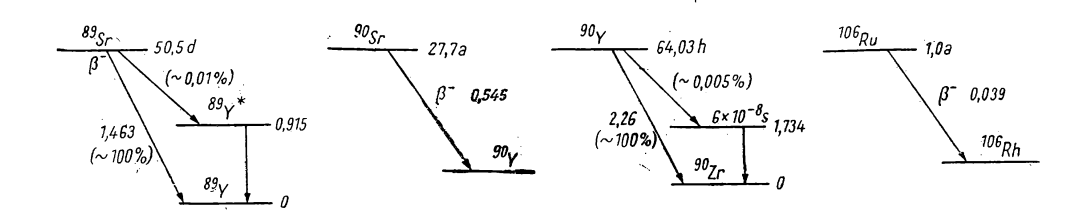
Abb. A 2. a



56Mn
2,6h
β⁻
0,75 (20%)
2,98
1,04 (30%)
2,65
2,81 (50%)
6×10⁻¹²s
0,845
56Fe
0
60Co*
0,059
10,47 m
(99,7%)
β⁻
60Co
0
5,24 a
0,312 (99%)
1,39
(0,28%)
2,505
(4×10⁻³%)
2,158
1,479 (0,01%)
1,333
8×10⁻¹³s
60Ni
0
63Zn
38,3 m
K
β⁺,K
(~0,5%)
2,60
0,5
(~4%)
2,36
(85%)
1,89
1,40
(11%)
4×10⁻¹³s
0,960
0,67
63Cu
0
β⁺ 93%
K 7%



75Se
121d
K
0,402
0,017s
0,305
0,280
~6×10⁻¹²s
0,265
0,199
75As
0
82Br
35,87 h
β⁻
0,444
2,648
2,094
1,821
1,475
0,777
82Kr
0
86Rb*
0,56
1,02 m
86Rb
0
18,66 d
β⁻
0,71 (15%)
1,78
(84%)
1,079
(8,8%)
86Sr
0



89Sr
50,5 d
β⁻
(~0,01%)
89Y*
0,915
1,463
(~100%)
89Y
0
90Sr
27,7a
β⁻ 0,545
90Y
90Y
64,03 h
(~0,005%)
2,26
(~100%)
6×10⁻⁸s
1,734
90Zr
0
106Ru
1,0a
β⁻ 0,039
106Rh

Abb. A 2. b

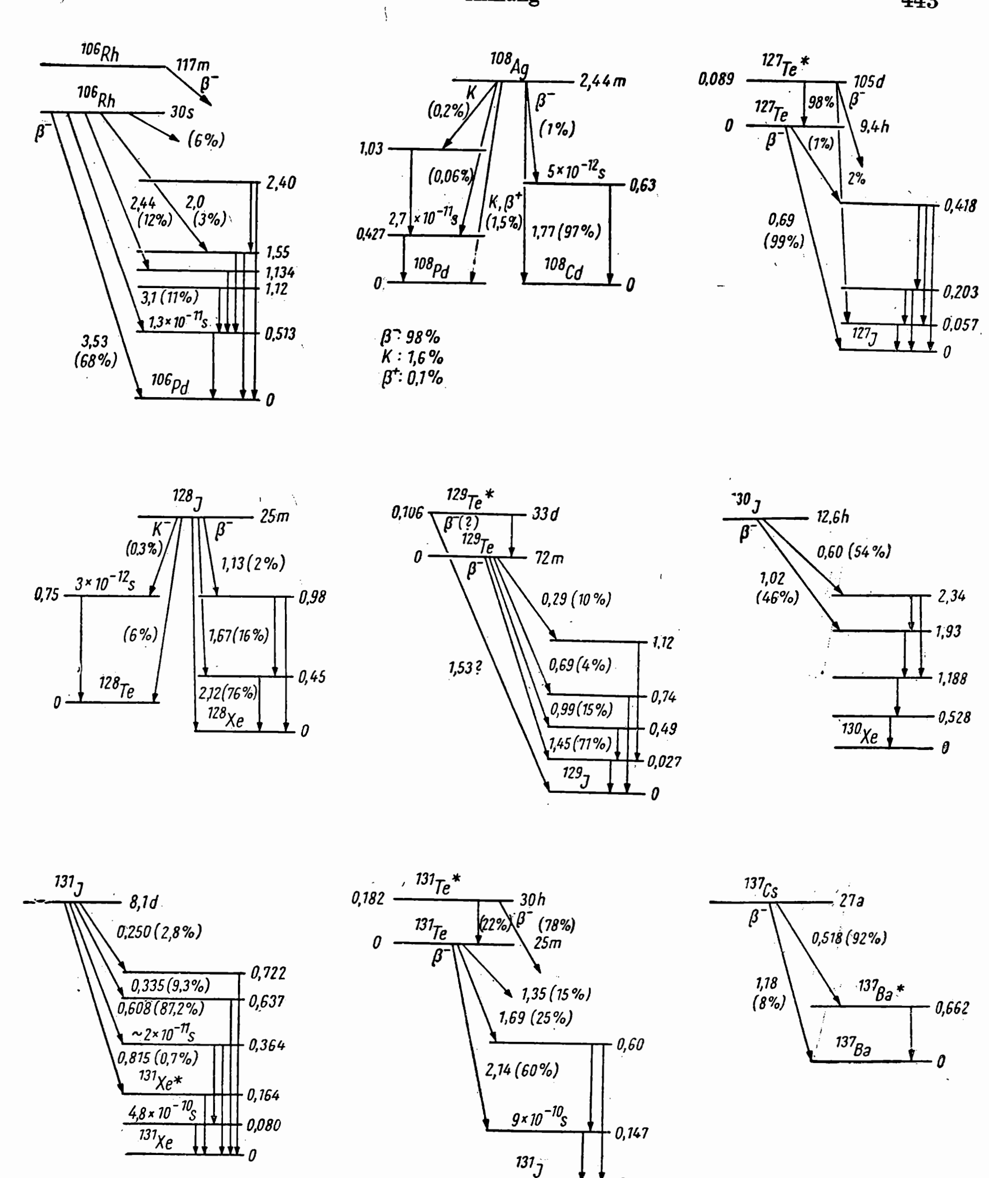
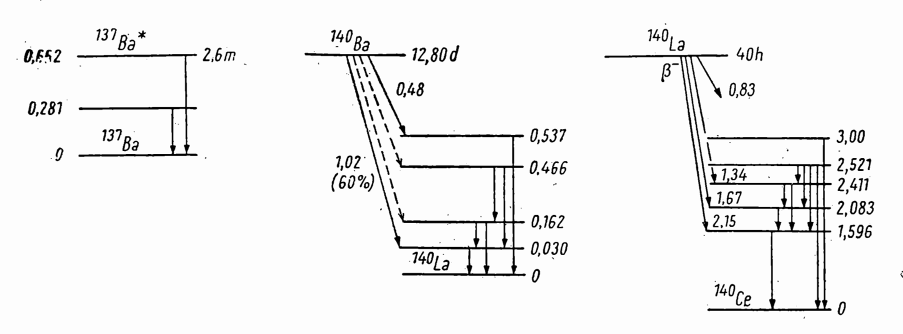
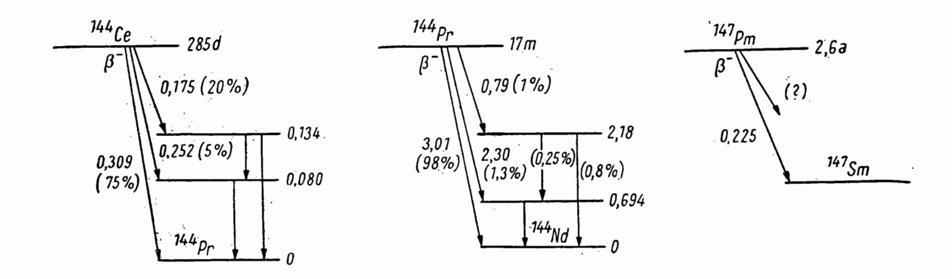


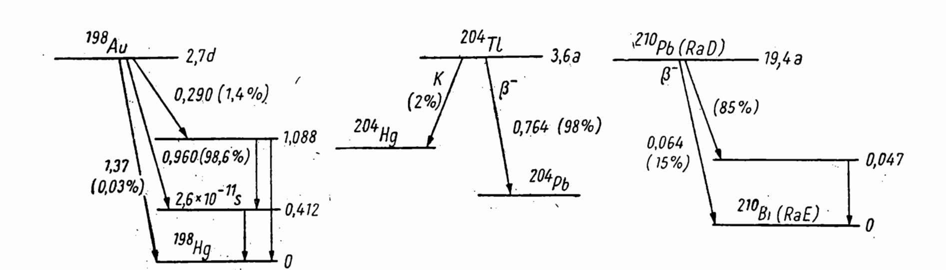
Abb. A 2. c



$^{137}Ba^*$
0,652
2,6m
0,281
^{137}Ba
0
^{140}Ba
12,80d
0,48
1,02
(60%)
0,537
0,466
0,162
0,030
^{140}La
0
^{140}La
40h
β^-
0,83
3,00
1,34
1,67
2,15
2,521
2,411
2,083
1,596
^{140}Ce
0

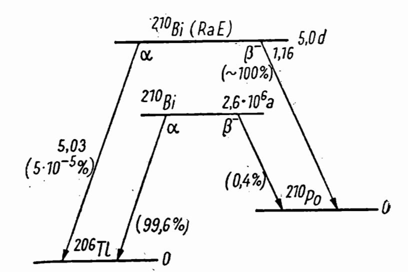


^{144}Ce
285d
β^-
0,175 (20%)
0,252 (5%)
0,309
(75%)
0,134
0,080
^{144}Pr
0
^{144}Pr
17m
β^-
0,79 (1%)
3,01
(98%)
2,30
(1,3%)
(0,25%)
(0,8%)
2,18
0,694
^{144}Nd
0
^{147}Pm
2,6a
β^-
(?)
0,225
^{147}Sm

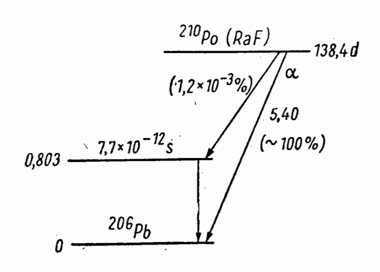


^{198}Au
2,7d
0,290 (1,4%)
0,960 (98,6%)
1,37
(0,03%)
$2{,}6 \times 10^{-11}s$
1,088
0,412
^{198}Hg
0
^{204}Tl
3,6a
K
(2%)
β^-
0,764 (98%)
^{204}Hg
^{204}Pb
^{210}Pb (RaD)
19,4a
β^-
(85%)
0,064
(15%)
0,047
^{210}Bi (RaE)
0

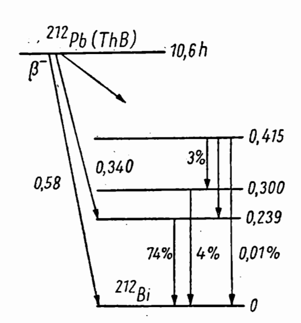
Abb. A 2. d



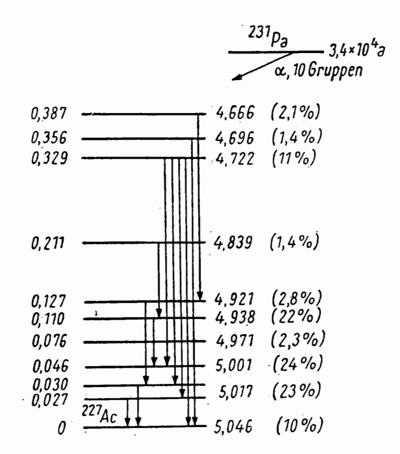
^{210}Bi (RaE)
5,0 d
α
β⁻ 1,16
(~100%)
^{210}Bi
2,6·10⁶a
α
β⁻
5,03
(5·10⁻⁵%)
(0,4%)
^{210}Po
0
(99,6%)
^{206}Tl
0



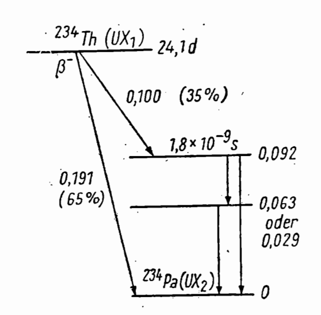
^{210}Po (RaF)
138,4 d
(1,2×10⁻³%)
α
5,40
(~100%)
7,7×10⁻¹² s
0,803
^{206}Pb
0



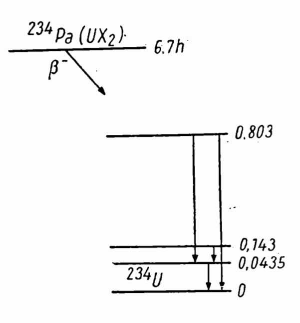
^{212}Pb (ThB)
10,6 h
β⁻
0,415
0,340
3%
0,58
0,300
0,239
74%
4%
0,01%
^{212}Bi
0



^{231}Pa
3,4×10⁴a
α, 10 Gruppen
0,387
4,666 (2,1%)
0,356
4,696 (1,4%)
0,329
4,722 (11%)
0,211
4,839 (1,4%)
0,127
4,921 (2,8%)
0,110
4,938 (22%)
0,076
4,971 (2,3%)
0,046
5,001 (24%)
0,030
0,027
5,017 (23%)
^{227}Ac
0
5,046 (10%)



^{234}Th (UX₁)
24,1 d
β⁻
0,100 (35%)
1,8×10⁻⁹ s
0,092
0,191
(65%)
0,063
oder
0,029
^{234}Pa (UX₂)
0



^{234}Pa (UX₂)
6.7 h
β⁻
0.803
0,143
0,0435
^{234}U
0

Abb. A 2. e

Abb. A 3. a—d. Die radioaktiven Zerfallsreihen

Uran-Radium-Reihe

	54	52	50	48	46	44	42
92	^{238}U, UI (Uran I) $4{,}51 \cdot 10^9$ a		^{234}U, UII (Uran II) $2{,}33 \cdot 10^5$ a β(99,85 %)				
91	α	^{234}Pa, UX$_2$ 1,14 min γ(0,15%) ^{234}Pa, UZ 6,7 h	β α				
90	^{234}Th, UX$_1$ (Uran X$_1$) 24,5 d		^{230}Th, IO (Ionium) $8{,}3 \cdot 10^4$ a				
89			α				
88			^{226}Ra, Ra (Radium) 1590 a				
87			α				
86			^{222}Rn, Rn (Radon) 3,825 d				
85			α	^{218}At (Astat) wenige sec β(0,03 %)			
84			^{218}Po, RaA (Radium A) 3,05 min	α	^{214}Po, RaC' (Radium C') $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ sec β(99,96 %)		^{210}Po, RaF (Polonium, 138 d β(~ 100 %)
83			α (99,97%) β	^{214}Bi, RaC (Radium C) 19,7 min	α β	^{210}Bi, RaE (Radium E) 5,0 d	α
82			^{214}Pb, RaB (Radium B) 26,8 min	α (0,04%) β	^{210}Pb, RaD (Radium D) 22 a	α $5 \cdot 10^{-5}$%) β	^{206}Pb, RaG (Blei) stabil
81				^{210}Tl, RaC'' (Radium C'') 1,32 min		^{206}Tl, RaE'' (Radium E'') 4,23 min	

A − 2Z ←

Abb. A 3. a Uran-Radium-Reihe

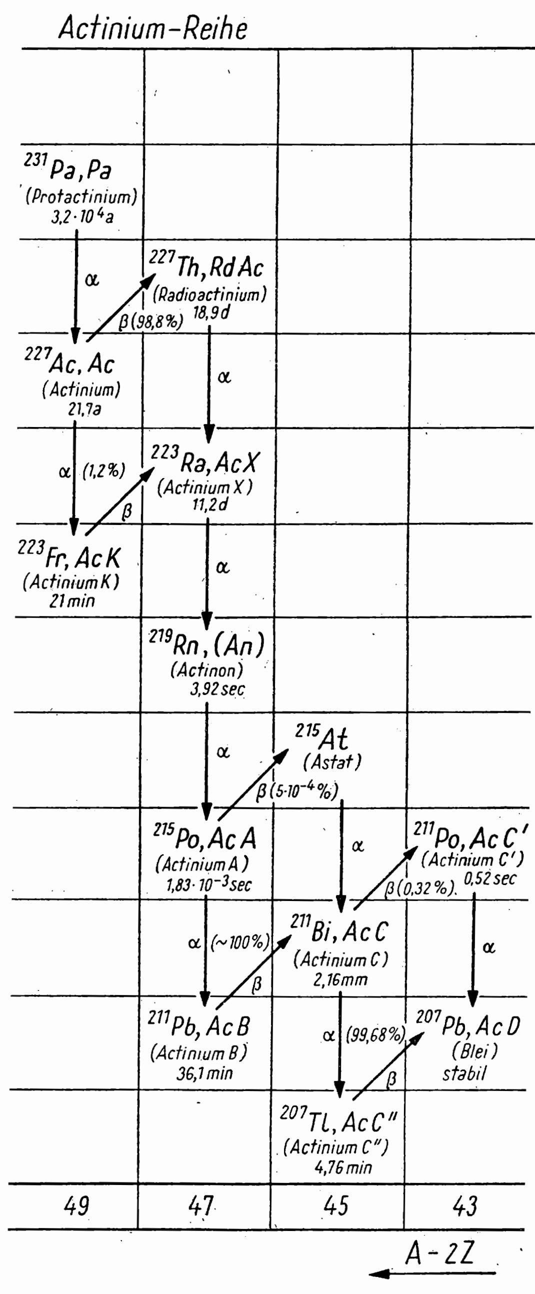


Abb. A 3. b Actinium-Reihe

Thorium-Reihe

Th	90	^{232}Th, Th (Thorium) $1{,}39\cdot10^{10}$a	β	^{228}Th, Rd Th (Radiothor) 1,90a		
Ac	89	α β	^{228}Ac, Ms Th$_2$ (Mesothorium II) 6,13h	α		
Ra	88	^{228}Ra, Ms Th$_1$ (Mesothorium I) 6,7a	α β	^{224}Ra, Th X (Thorium X) 3,64 d		
Fr	87		^{224}Fr (Francium)	α		
Rn	86			^{220}Rn, Tn (Thoron) 54,5 sec		
At	85			α β(0,013%)	^{216}At (Astat) $3\cdot10^{-4}$sec	
Po	84			^{216}Po, Th A (Thorium A) 0,158 sec	α β(66,3%)	^{212}Po, Th C' (Thorium C') $3\cdot10^{-7}$sec
Bi	83			α (~100%) β	^{212}Bi, Th C (Thorium C) 60,5 min	α
Pb	82			^{212}Pb, Th B (Thorium B) 10,6 h	α (33,7%) β	^{208}Pb, Th D (Blei) stabil
Tl	81				^{208}Tl, Th C'' (Thorium C'') 3,1 min	
		52	50	48	46	44

← A - 2Z

Abb. A 3. c Thorium-Reihe

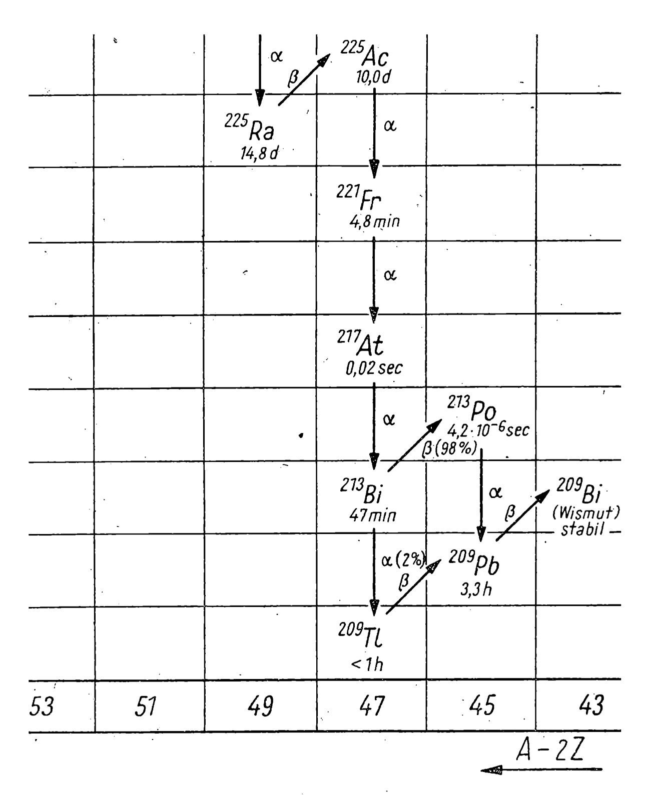


Abb. A 3. d Neptunium-Reihe

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	00000	0064	0128	0192	0256	0320	0384	0448	0512	0576
10	00640	0704	0768	0832	0896	0960	1024	1088	1152	1216
20	01280	1344	1408	1472	1536	1600	1664	1728	1792	1856
30	01920	1984	2048	2112	2176	2240	2304	2368	2432	2496
40	02560	2624	2688	2752	2816	2880	2944	3008	3072	3136
50	03200	3264	3328	3392	3456	3520	3584	3648	3712	3776
60	03840	3904	3968	4032	4096	4160	4224	4288	4352	4416
70	04480	4544	4608	4672	4736	4800	4864	4928	4992	5056
80	05120	5184	5248	5312	5376	5440	5504	5568	5632	5696
90	05760	5824	5888	5952	6016	6080	6144	6208	6272	6336
100	06400	6464	6528	6592	6656	6720	6784	6848	6912	6976
110	07040	7104	7168	7232	7296	7360	7424	7488	7552	7616
120	07680	7744	7808	7872	7936	8000	8064	8128	8192	8256
130	08320	8384	8448	8512	8576	8640	8704	8768	8832	8896
140	08960	9024	9088	9152	9216	9280	9344	9408	9472	9536
150	09600	9664	9728	9792	9856	9920	9984	10048	10112	10176
160	10240	10304	10368	10432	10496	10560	10624	10688	10752	10816
170	10880	10944	11008	11072	11136	11200	11264	11328	11392	11456
180	11520	11584	11648	11712	11776	11840	11904	11968	12032	12096
190	12160	12224	12288	12352	12416	12480	12544	12608	12672	12736
200	12800	12864	12928	12992	13056	13120	13184	13248	13312	13376
210	13440	13504	13568	13632	13696	13760	13824	13888	13952	14016
220	14080	14144	14208	14272	14336	14400	14464	14528	14592	14656
230	14720	14784	14848	14912	14976	15040	15104	15168	15232	15296
240	15360	15424	15488	15552	15616	15680	15744	15808	15872	15936
250	16000	16064	16128	16192	16256	16320	16384	16448	16512	16576
260	16640	16704	16768	16832	16896	16960	17024	17088	17152	17216
270	17280	17344	17408	17472	17536	17600	17664	17728	17792	17856
280	17920	17984	18048	18112	18176	18240	18304	18368	18432	18496
290	18560	18624	18688	18752	18816	18880	18944	19008	19072	19136
300	19200	19264	19328	19392	19456	19520	19584	19648	19712	19776
310	19840	19904	19968	20032	20096	20160	20224	20288	20352	20416
320	20480	20544	20608	20672	20736	20800	20864	20928	20992	21056
330	21120	21184	21248	21312	21376	21440	21504	21568	21632	21696
340	21760	21824	21888	21952	22016	22080	22144	22208	22272	22336
350	22400	22464	22528	22592	22656	22720	22784	22848	22912	22976
360	23040	23104	23168	23232	23296	23360	23424	23488	23552	23616
370	23680	23744	23808	23872	23936	24000	24064	24128	24192	24256
380	24320	24384	24448	24512	24576	24640	24704	24768	24832	24896
390	24960	25024	25088	25152	25216	25280	25344	25408	25472	25536
400	25600	25664	25728	25792	25856	25920	25984	26048	26112	26176
410	26240	26304	26368	26432	26496	26560	26624	26688	26752	26816
420	26880	26944	27008	27072	27136	27200	27264	27328	27392	27456
430	27520	27584	27648	27712	27776	27840	27904	27968	28032	28096
440	28160	28224	28288	28352	28416	28480	28544	28608	28672	28736
450	28800	28864	28928	28992	29056	29120	29184	29248	29312	29376
460	29440	29504	29568	29632	29696	29760	29824	29888	29952	30016
470	30080	30144	30208	30272	30336	30400	30464	30528	30592	30656
480	30720	30784	30848	30912	30976	31040	31104	31168	31232	31296
490	31360	31424	31488	31552	31616	31680	31744	31808	31872	31936

32 000	32 064	32 128	32 192	32 256	32 320	32 384	32 448	32 512
32 640	32 704	32 768	32 832	32 896	32 960	33 024	33 088	33 152
33 280	33 344	33 408	33 472	33 536	33 600	33 664	33 728	33 792
33 920	33 984	34 048	34 112	34 176	34 240	34 304	34 368	34 432
34 560	34 624	34 688	34 752	34 816	34 880	34 944	35 008	35 072
35 200	35 264	35 328	35 392	35 456	35 520	35 584	35 648	35 712
35 840	35 904	35 968	36 032	36 096	36 160	36 224	36 288	36 352
36 480	36 544	36 608	36 672	36 736	36 800	36 864	36 928	36 992
37 120	37 184	37 248	37 312	37 376	37 440	37 504	37 568	37 632
37 760	37 824	37 888	37 952	38 016	38 080	38 144	38 208	38 272
38 400	38 464	38 528	38 592	38 656	38 720	38 784	38 848	38 912
39 040	39 104	39 168	39 232	39 296	39 360	39 424	39 488	39 552
39 680	39 744	39 808	39 872	39 936	40 000	40 064	40 128	40 192
40 320	40 384	40 448	40 512	40 576	40 640	40 704	40 768	40 832
40 960	41 024	41 088	41 152	41 216	41 280	41 344	41 408	41 472
41 600	41 664	41 728	41 792	41 856	41 920	41 984	42 048	42 112
42 240	42 304	42 368	42 432	42 496	42 560	42 624	42 688	42 752
42 880	42 944	43 008	43 072	43 136	43 200	43 264	43 328	43 392
43 520	43 584	43 648	43 712	43 776	43 840	43 904	43 968	44 032
44 160	44 224	44 288	44 352	44 416	44 480	44 544	44 608	44 672
44 800	44 864	44 928	44 992	45 056	45 120	45 184	45 248	45 312
45 440	45 504	45 568	45 632	45 696	45 760	45 824	45 888	45 952
46 080	46 144	46 208	46 272	46 336	46 400	46 464	46 528	46 592
46 720	46 784	46 848	46 912	46 976	47 040	47 104	47 168	47 232
47 360	47 424	47 488	47 552	47 616	47 680	47 744	47 808	47 872
48 000	48 064	48 128	48 192	48 256	48 320	48 384	48 448	48 512
48 640	48 704	48 768	48 832	48 896	48 960	49 024	49 088	49 152
49 280	49 344	49 408	49 472	49 536	49 600	49 664	49 728	49 792
49 920	49 984	50 048	50 112	50 176	50 240	50 304	50 368	50 432
50 560	50 624	50 688	50 752	50 816	50 880	50 944	51 008	51 072
51 200	51 264	51 328	51 392	51 456	51 520	51 584	51 648	51 712
51 840	51 904	51 968	52 032	52 096	52 160	52 224	52 288	52 352
52 480	52 544	52 608	52 672	52 736	52 800	52 864	52 928	52 992
53 120	53 184	53 248	53 312	53 376	53 440	53 504	53 568	53 632
53 760	53 824	53 888	53 952	54 016	54 080	54 144	54 208	54 272
54 400	54 464	54 528	54 592	54 656	54 720	54 784	54 848	54 912
55 040	55 104	55 168	55 232	55 296	55 360	55 424	55 488	55 552
55 680	55 744	55 808	55 872	55 936	56 000	56 064	56 128	56 192
56 320	56 384	56 448	56 512	56 576	56 640	56 704	56 768	56 832
56 960	57 024	57 088	57 152	57 216	57 280	57 344	57 408	57 472
57 600	57 664	57 728	57 792	57 856	57 920	57 984	58 048	58 112
58 240	58 304	58 368	58 432	58 496	58 560	58 624	58 688	58 752
58 880	58 944	59 008	59 072	59 136	59 200	59 264	59 328	59 392
59 520	59 584	59 648	59 712	59 776	59 840	59 904	59 968	60 032
60 160	60 224	60 288	60 352	60 416	60 480	60 544	60 608	60 672
60 800	60 864	60 928	60 992	61 056	61 120	61 184	61 248	61 312
61 440	61 504	61 568	61 632	61 696	61 760	61 824	61 888	61 952
62 080	62 144	62 208	62 272	62 336	62 400	62 464	62 528	62 592
62 720	62 784	62 848	62 912	62 976	63 040	63 104	63 168	63 232
63 360	63 424	63 488	63 552	63 616	63 680	63 744	63 808	63 872

Die Funktionen exp $(-\lambda t)$ und $1 - \exp(-\lambda t)$

$e^{-\lambda t}$ %	$1 - e^{-\lambda t}$ %	$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %	$1 - e^{-\lambda t}$ %	$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %
100,00	0,00	0,48	71,70	28,30	0,96	51,41
99,31	0,69	0,49	71,20	28,80	0,97	51,05
98,62	1,38	0,50	70,71	29,29	0,98	50,70
97,94	2,06	0,51	70,22	29,78	0,99	50,35
97,26	2,74	0,52	69,74	30,26	1,00	50,00
96,59	3,41	0,53	69,26	30,74	1,02	49,31
95,93	4,07	0,54	68,78	31,22	1,04	48,63
95,26	4,74	0,55	68,30	31,70	1,06	47,96
94,61	5,39	0,56	67,83	32,17	1,08	47,30
93,95	6,05	0,57	67,36	32,64	1,10	46,65
93,30	6,70	0,58	66,90	33,10	1,12	46,01
92,66	7,34	0,59	66,43	33,57	1,14	45,28
92,02	7,98	0,60	65,97	34,03	1,16	44,75
91,38	8,62	0,61	65,52	34,48	1,18	44,13
90,75	9,25	0,62	65,07	34,93	1,20	43,53
90,13	9,87	0,63	64,62	35,38	1,22	42,93
89,50	10,50	0,64	64,17	35,83	1,24	42,34
88,88	11,12	0,65	63,73	36,37	1,26	41,75
88,27	11,73	0,66	63,29	36,71	1,28	41,18
87,66	12,34	0,67	63,52	36,48	1,30	40,61
87,05	12,95	0,68	62,42	37,58	1,32	40,05
86,45	13,55	0,69	61,99	38,01	1,34	39,50
85,86	14,14	0,70	61,56	38,44	1,36	39,96
85,26	14,74	0,71	61,13	38,87	1,38	38,42
84,67	15,33	0,72	60,71	39,29	1,40	37,89
84,09	15,91	0,73	60,29	39,71	1,42	37,37
83,51	16,49	0,74	59,87	40,13	1,44	36,85
82,93	17,07	0,75	59,46	40,54	1,46	36,35
82,36	17,64	0,76	59,05	40,95	1,48	35,85
81,79	18,21	0,77	58,64	41,36	1,50	35,36
81,22	18,78	0,78	58,24	41,76	1,52	34,87
80,66	19,34	0,79	57,83	42,17	1,54	34,39
80,11	19,89	0,80	57,44	42,56	1,56	33,91
79,55	20,45	0,81	57,04	42,96	1,58	33,45
79,00	21,00	0,82	56,64	43,36	1,60	32,99
78,46	21,54	0,83	56,25	43,75	1,62	32,53
77,92	22,08	0,84	55,86	44,16	1,64	32,09
77,38	22,62	0,85	55,48	44,52	1,66	31,64
76,84	23,16	0,86	55,09	44,91	1,68	31,21
76,31	23,69	0,87	54,71	45,29	1,70	30,78
75,79	24,21	0,88	54,34	45,66	1,72	30,35
75,26	24,74	0,89	53,88	46,12	1,74	29,94
74,74	25,26	0,90	53,59	46,41	1,75	29,73
74,23	25,77	0,91	53,22	46,78	1,76	29,53
73,71	26,29	0,92	52,85	47,15	1,78	29,12
73,20	26,80	0,93	52,49	47,51	1,80	28,72
72,70	27,30	0,94	52,12	47,88	1,82	28,32
72,20	27,80	0,95	51,76	48,24	1,84	27,93

$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %	$1-e^{-\lambda t}$ %	$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %	$1-e^{-\lambda t}$ %	$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %	$1-e^{-\lambda t}$ %
1,85	27,74	72,26	2,60	16,49	93,51	4,10	5,83	94,17
1,86	27,61	72,39	2,62	16,27	93,73	4,20	5,44	94,56
1,88	27,17	72,83	2,64	16,04	93,96	4,30	5,08	94,92
1,90	26,79	73,21	2,65	15,93	94,07	4,40	4,74	95,26
1,92	26,43	73,57	2,66	15,82	94,18	4,50	4,42	95,58
1,94	26,06	73,94	2,68	15,60	94,40	4,60	4,12	95,88
1,95	25,88	74,12	2,70	15,39	94,61	4,70	3,85	96,15
1,96	25,70	74,30	2,72	15,18	94,82	4,80	3,59	96,41
1,98	25,35	74,65	2,74	14,97	95,03	4,90	3,35	96,65
2,00	25,00	75,00	2,75	14,87	95,13	5,00	3,12	96,88
2,02	24,66	75,34	2,76	14,76	95,24	5,10	2,92	97,08
2,04	24,32	75,38	2,78	14,56	95,44	5,20	2,72	97,28
2,05	24,15	75,85	2,80	14,36	95,64	5,30	2,54	97,46
2,06	23,98	76,02	2,82	14,16	95,84	5,40	2,37	97,63
2,08	23,65	76,35	2,84	13,97	86,03	5,50	2,21	97,79
2,10	23,33	76,67	2,85	13,87	86,13	5,60	2,06	97,94
2,12	23,00	77,00	2,86	13,77	86,23	5,70	1,92	98,08
2,14	22,69	77,31	2,88	13,58	86,42	5,80	1,79	98,21
2,15	22,53	77,47	2,90	13,40	86,60	5,90	1,67	98,33
2,16	22,38	77,62	2,92	13,21	86,79	6,00	1,56	98,44
2,18	22,07	77,93	2,94	13,03	86,97	6,20	1,36	98,64
2,20	21,76	78,24	2,95	12,94	87,06	6,40	1,18	98,82
2,22	21,46	78,54	2,96	12,85	87,15	6,60	1,03	98,97
2,24	21,17	78,83	2,98	12,67	87,33	6,80	0,90	99,10
2,25	21,02	78,98	3,00	12,50	87,50	7,00	0,78	99,22
2,26	20,88	79,12	3,05	12,07	87,93	7,20	0,68	99,32
2,28	20,59	79,41	3,10	11,66	88,34	7,40	0,59	99,41
2,30	20,31	79,69	3,15	11,27	88,73	7,60	0,52	99,48
2,32	20,03	79,97	3,20	10,88	89,12	7,80	0,45	99,55
2,34	19,75	80,25	3,25	10,51	89,49	8,00	0,39	99,61
2,35	19,61	80,39	3,30	10,15	89,85	8,20	0,34	99,66
2,36	19,48	80,52	3,35	9,81	90,19	8,40	0,30	99,70
2,38	19,21	90,79	3,40	9,48	90,52	8,60	0,26	99,74
2,40	18,95	91,05	3,45	9,15	90,85	8,80	0,22	99,78
2,42	18,69	91,31	3,50	8,84	91,16	9,00	0,20	99,80
2,44	18,43	91,57	3,55	8,54	91,46	9,20	0,17	99,83
2,45	18,30	91,70	3,60	8,25	91,75	9,40	0,15	99,85
2,46	18,17	91,83	3,65	7,97	92,03	9,60	0,13	99,87
2,48	17,92	92,08	3,70	7,70	92,30	9,80	0,11	99,89
2,50	17,68	92,32	3,75	7,43	92,57	10,00	0,10	99,90
2,52	17,44	92,56	3,80	7,18	92,82	10,50	0,07	99,93
2,54	17,19	92,81	3,85	6,93	93,07	11,00	0,05	99,95
2,55	17,08	92,92	3,90	6,70	93,30	11,50	0,04	99,96
2,56	16,96	93,04	3,95	6,47	93,53	12,00	0,02	99,98
2,58	16,73	93,27	4,00	6,25	93,75	13,00	0,01	99,99

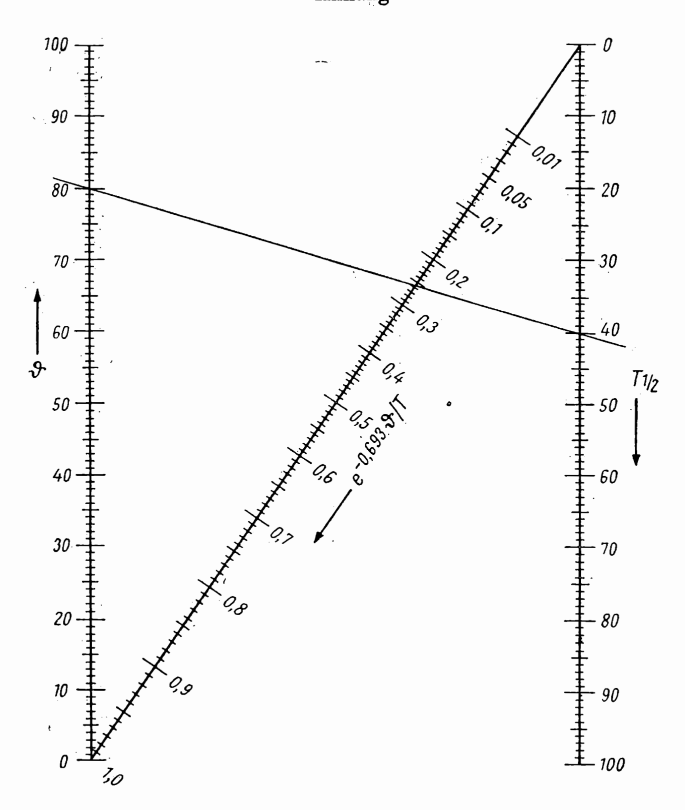


Abb. A 4. Nomogramm zur Berechnung der Strahlungsintensität

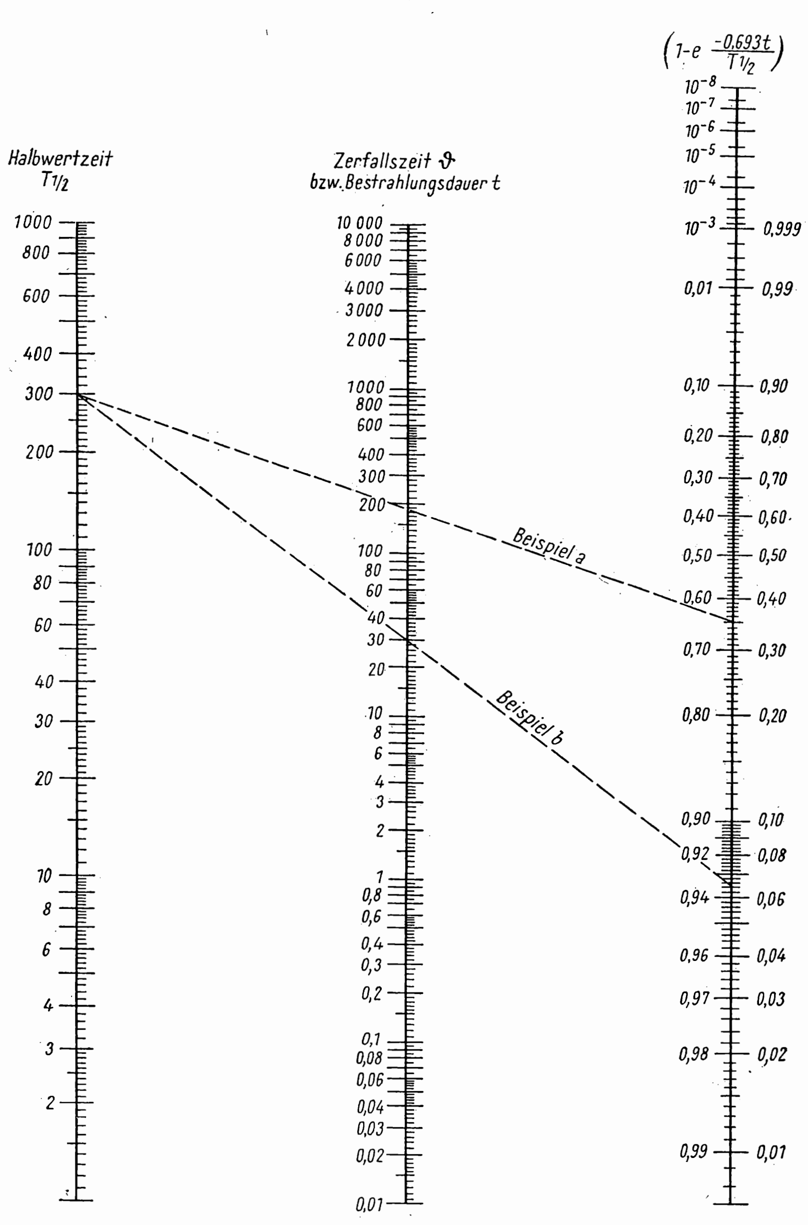


Abb. A 5. Nomogramm zur Berechnung des Intensitätsabfalls durch Zerfall bzw. der Intensitätsvergrößerung bei der Bestrahlung

Sachregister